

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年 4 月 17 日 (17.04.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/032407 A1

(51) 国際特許分類: H01L 33/00, C01B  
33/20, 25/45, C01G 45/00, C01B 17/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/10128

(22) 国際出願日: 2002 年 9 月 27 日 (27.09.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2001-305032 2001 年 10 月 1 日 (01.10.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電  
器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUS-  
TRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒571-8501 大阪府 門真市  
大字門真 1 0 0 6 番地 Osaka (JP).

祥三 (OSHIO, Shozo) [JP/JP]; 〒573-1106 大阪府 枚方  
市 町楠葉 1-1 3-2 0-4 0 1 Osaka (JP). 岩間 克昭  
(IWAMA, Katsuaki) [JP/JP]; 〒565-0851 大阪府 吹田  
市 千里山西 4-3 9-E 6 0 4 Osaka (JP). 北原 博実  
(KITAHARA, Hiromi) [JP/JP]; 〒899-2501 鹿児島県 日  
置郡 伊集院町下谷口 6 2 3 Kagoshima (JP).

(74) 代理人: 前田 弘, 外 (MAEDA, Hiroshi et al.); 〒550-  
0004 大阪府 大阪市 西区 鞠本町 1 丁目 4 番 8 号 太平  
ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, SE, SK, TR).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

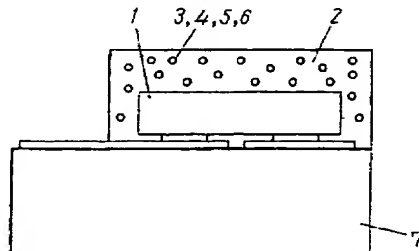
(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 前田 俊秀  
(MAEDA, Toshihide) [JP/JP]; 〒891-1204 鹿児島県 鹿  
児島市 花野光ヶ丘 2-5 2-B Kagoshima (JP). 大塩

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SEMICONDUCTOR LIGHT EMITTING ELEMENT AND LIGHT EMITTING DEVICE USING THIS

(54) 発明の名称: 半導体発光素子とこれを用いた発光装置



(57) Abstract: A semiconductor light emitting element comprising a combination of a near ultraviolet LED and a fluorescent substance layer containing a plurality of fluorescent substances that absorb near ultraviolet ray emitted by this near ultraviolet LED to emit fluorescence having a light emitting peak in a visible wavelength region, the fluorescent substance layer containing four kinds of fluorescent substances, a blue fluorescent substance, a green fluorescent substance, a green fluorescent substance and a yellow fluorescent substance. Accordingly, the semiconductor light emitting element makes up for lowering in light flux due to red-based light emission low in luminous efficacy by means of yellow-based light emission comparatively high in luminous efficacy, provides white-based light excellent in terms of color balance, and emits high-light-flux, high-Ra white-based light.

[続葉有]

WO 03/032407 A1



---

(57) 要約:

近紫外LEDと、この近紫外LEDが放つ近紫外光を吸収して可視波長領域に発光ピークを有する蛍光を放つ複数の蛍光体を含む蛍光体層とを組み合わせる半導体発光素子において、蛍光体層を青色系蛍光体、緑色系蛍光体、赤色系蛍光体及び黄色系蛍光体の四種類の蛍光体を含む蛍光体層とする。これによって、視感度の低い赤色系発光による光束低下分を視感度の比較的高い黄色系発光で補うとともに、得られる白色系光が色バランスの面で優れたものになり、高光束且つ高Raの白色系光を放つ半導体発光素子を得ることができる。

## 明 細 書

## 半導体発光素子とこれを用いた発光装置

## 技術分野

本発明は、近紫外発光ダイオード(以後、近紫外LEDと記す)と複数の蛍光体とを組み合わせることで白色系光を放つ半導体発光素子及び発光装置に関するものである。

## 背景技術

従来から、350nmを超え且つ410nm以下の近紫外の波長領域に発光ピークを有する近紫外LED(厳密には近紫外LEDチップ)と、この近紫外LEDが放つ近紫外光を吸収して、380nm以上且つ780nm以下の可視波長範囲内に発光ピークを有する蛍光を放つ複数の無機蛍光体を含む蛍光体層とを組み合わせることで、白色系光を放つ半導体発光素子が知られている。無機蛍光体を用いる前記半導体発光素子は、有機蛍光物質を用いる半導体発光素子よりも耐久性の面で優れるため、広く用いられている。

なお、本明細書では、CIE色度図における発光色度点(x, y)が、 $0.21 \leq x \leq 0.48$ 、 $0.19 \leq y \leq 0.45$ の範囲内にある光を白色系光と定義している。

このような半導体発光素子としては、例えば、特開平11-246857号公報、特開2000-183408号公報、特表2000-509912号公報又は特開2001-143869号公報などに開示される半導体発光素子が知られている。

特開平11-246857号公報には、一般式 $(La_{1-x-y}Eu_xSm_y)_2O_2S$ (ただし、 $0.01 \leq x \leq 0.15$ 、 $0.0001 \leq y \leq 0.03$ )で表される酸硫酸化ランタン蛍光体を赤色蛍光体とし、窒化ガリウム系化合物半導体で構成した発光層を有し、波長370nm前後の光を放つ近紫外LEDと組み合わせることでなる半導体発光素子が記載されている。また、特開平11-246857号公報では、前記赤色蛍光体と、他の青色、緑色蛍光体とを適正に組み合わせることにより、任意の色温度を有する白色光を放つ半導体発光素子に関する技術が開示されている。

特開2000-183408号公報には、窒化ガリウム系化合物半導体で構成した発光層を有し、370nm付近に発光ピークを有する紫外光を放つ紫外LEDチップと、

前記紫外光を吸収して青色光を発光する青色蛍光体を含む第1の蛍光体層と、前記青色光を吸収して黄橙色光を発光する黄橙色蛍光体を含む第2の蛍光体層とを具備する半導体発光素子が記載されている。また青色蛍光体としては、以下の(1)～(3)から選ばれる少なくとも1種からなる青色蛍光体が用いられている。

(1)一般式  $(M1, Eu)_{10}(PO_4)_6Cl_2$  (式中、M1はMg、Ca、Sr及びBaの群から選ばれる少なくとも一つの元素を表す)で実質的に表される2価のユーロピウム付活ハロゲン酸塩蛍光体。

(2)一般式  $a(M2, Eu)O \cdot bAl_2O_3$  (式中、M2はMg、Ca、Sr、Ba、Zn、Li、Rb及びCsの群から選ばれる少なくとも一つの元素を示し、a及びbは  $a > 0$ 、 $b > 0$ 、 $0.2 \leq a/b \leq 1.5$  を満足する数値である)で実質的に表される2価のユーロピウム付活アルミン酸塩蛍光体。

(3)一般式  $a(M2, Eu_v, Mn_w)O \cdot bAl_2O_3$  (式中、M2はMg、Ca、Sr、Ba、Zn、Li、Rb及びCsの群から選ばれる少なくとも一つの元素を示し、a、b、v及びwは  $a > 0$ 、 $b > 0$ 、 $0.2 \leq a/b \leq 1.5$ 、 $0.001 \leq w/v \leq 0.6$  を満足する数値である)で実質的に表される2価のユーロピウム及びマンガン付活アルミン酸塩蛍光体。

また、黄橙色蛍光体としては、一般式  $(Y_{1-x-y}Gd_xCe_y)_3Al_5O_{12}$  (式中、x及びyは  $0.1 \leq x \leq 0.55$ 、 $0.01 \leq y \leq 0.4$  を満足する数値である)で実質的に表される3価のセリウム付活アルミン酸塩蛍光体(以後、YAG系蛍光体という)が用いられている。

また、特表2000-509912号公報には、300nm以上且つ370nm以下の波長領域に発光ピークを有する紫外LEDと、430nm以上且つ490nm以下の波長領域に発光ピークを有する青色蛍光体と、520nm以上且つ570nm以下の波長領域に発光ピークを有する緑色蛍光体と、590nm以上且つ630nm以下の波長領域に発光ピークを有する赤色蛍光体とを組み合わせる半導体発光素子が開示されている。この半導体発光素子では、青色蛍光体としては、 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ 、 $Sr_5(PO_4)_3Cl:Eu$ 、 $ZnS:Ag$  (いずれも発光ピーク波長は450nm)が、緑色蛍光体としては、 $ZnS:Cu$  (発光ピーク波長550nm)や $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu, Mn$  (発光ピーク波長515nm)が、赤色蛍光体としては、 $Y_2O_3S:Eu^{3+}$  (発光ピーク波長628

nm)、 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (発光ピーク波長620nm)、 $\text{Y(V, P, B)O}_4:\text{Eu}^{3+}$ (発光ピーク波長615nm)、 $\text{YNbO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (発光ピーク波長615nm)、 $\text{YTaO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (発光ピーク波長615nm)、 $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{phen})]$ (発光ピーク波長611nm)が用いられている。

一方、特開2001-143869号公報には、有機材料を発光層とし、430nm以下の青紫～近紫外の波長範囲に発光ピークを有する有機LED、又は、無機材料を発光層とし、前記青紫～近紫外の波長範囲に発光ピークを有する無機LEDと、青色蛍光体、緑色蛍光体及び赤色蛍光体を組み合わせてなる半導体発光素子が記載されている。この半導体発光素子では、青色蛍光体としては、 $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Sn}^{4+}$ 、 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}^{3+}$ 、 $(\text{Ba, Sr})(\text{Mg, Mn})\text{Al}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Sr, Ca, Ba, Mg})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{BaAl}_2\text{SiO}_8:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Sr, Ca, Ba})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Ba, Ca})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ が用いられ、緑色蛍光体としては、 $(\text{BaMg})\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{SrBa})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{BaMg})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7-\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{BaCaMg})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Sr}_2\text{Si}_3\text{O}_8-2\text{SrCl}_2:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Zr}_2\text{SiO}_4-\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{BaSr})\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ が用いられ、赤色蛍光体としては、 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{YAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Ca}_2\text{Y}_2(\text{SiO}_4)_8:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{LiY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{CaS}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Y(P, V)O}_4:\text{Eu}^{3+}$ が用いられている。

このように、従来の白色系光を放つ半導体発光素子では、青色系蛍光体と緑色系蛍光体と赤色系蛍光体が放つ発光の混色、又は、青色系蛍光体と黄色系蛍光体が放つ発光の混色によって白色系光が得られている。

なお、青色系蛍光体と黄色系蛍光体が放つ発光の混色によって白色系光を得る方式の従来の半導体発光素子では、黄色系蛍光体として、前記YAG系蛍光体を用いられている。また、前記YAG系蛍光体が、350nmを超え且つ400nm以下の波長領域、とくに窒化ガリウム系化合物半導体で構成した発光層を有する近紫外LEDが放つ360nm以上且つ400nm以下の近紫外光の励起によってほとんど発光せず、400nm以上且つ530nm以下の青色系光の励起下で黄色光を高効率で放

つ蛍光体であるために、YAG系蛍光体を用いた従来の半導体発光素子では、青色系蛍光体を必須とし、前記青色系蛍光体が放つ青色光によって黄色系蛍光体を励起して白色系光を得ている。

このような白色系光を放つ半導体発光素子は、照明装置や表示装置などの発光装置用として需要の多い半導体発光素子として知られるものである。

一方、YAG系蛍光体以外の無機化合物蛍光体をLEDと組み合わせた半導体発光装置も従来公知である。前述した特開2001-143869号公報には、 $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{BaSr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{BaMg})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 珪酸塩蛍光体を用いた半導体発光素子が記載されている。

しかしながら、この特開2001-143869号公報に記載の半導体発光素子では、いずれの珪酸塩蛍光体も緑色系蛍光体としての応用であり、黄色系蛍光体としての応用ではない。また、無機化合物からなる無機LEDよりも有機LEDを用いることが発光効率の点から好ましいともされている。すなわち、この公開公報に記載の発明は、近紫外LEDと、青色系、緑色系、黄色系、赤色系の各蛍光体を組み合わせてなる半導体発光素子に関するものではなく、近紫外LED、好ましくは有機LEDと、青色系、緑色系、赤色系の3種類の無機化合物の蛍光体を組み合わせてなる半導体発光素子に関するものである。

なお、本発明者らの実験の限りでは、この特開2001-143869号公報に記載される $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 珪酸塩蛍光体は、二つの結晶相(斜方晶と単斜晶)を持ちうる蛍光体であり、少なくとも実用的に用いられる $\text{Eu}^{2+}$ 発光中心添加量(=Eu原子の数/(Sr原子の数+Eu原子の数):x)が、 $0.01 \leq x \leq 0.05$ の範囲内では、斜方晶 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}(\alpha' - \text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+})$ は、波長560~575nm付近に発光ピークを有する黄色光を放つ黄色系蛍光体であり、単斜晶 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}(\beta - \text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+})$ は、波長545nm付近に発光ピークを有する緑色光を放つ緑色系蛍光体である。したがって、特開2001-143869号公報に記載の $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 緑色蛍光体は、単斜晶 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体と見なすことができる。

ここで、前記珪酸塩蛍光体について説明すると、従来から、 $(\text{Sr}_{1-a3-b3-x}\text{Ba}_{a3}\text{Ca}_{b3}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4$ の化学式で表される珪酸塩蛍光体(ただし、a3、b3、xは、各々、 $0 \leq a3 \leq 1$ 、 $0 \leq b3 \leq 1$ 、 $0 < x < 1$ を満足する数値)が知られている。前記珪酸塩蛍光

体は、蛍光ランプ用の蛍光体として検討がなされた蛍光体であり、Ba-Sr-Caの組成を変えることによって、発光のピーク波長が505nm以上且つ598nm以下程度の範囲内で変化する蛍光体であることが知られている。さらに、170～350nmの範囲内の光照射の下で比較的高効率の発光を示す蛍光体であることも知られている(J.Electrochemical Soc.Vol.115, No.11(1968)pp.1181-1184 参照)。

しかしながら、前記文献には、前記珪酸塩蛍光体が、350nmを超える長い波長領域の、近紫外光励起条件下において高効率の発光を示すことに関する記載は無い。このため、前記珪酸塩蛍光体が、前記350nmを超え且つ410nm以下の近紫外の波長領域、とりわけ窒化ガリウム系化合物半導体で構成した発光層を有する近紫外LEDが放つ370～390nm付近の近紫外光励起によって、高効率の、550nm以上且つ600nm未満の黄色系発光を放つ蛍光体であることは、これまで知られていなかった。

近紫外LEDと複数の蛍光体を含む蛍光体層とを組み合わせる、従来の半導体発光素子及び発光装置にあつては、青色系蛍光体と緑色系蛍光体と赤色系蛍光体が放つ発光の混色、又は、青色系蛍光体と黄色系蛍光体が放つ発光の混色によって白色系光を得る方式で半導体発光素子及び発光装置を構成していた。

なお、本明細書では、各種表示装置(例えばLED情報表示端末、LED交通信号灯、自動車のLEDストップランプやLED方向指示灯など)や各種照明装置(LED屋内外照明灯、車内LED灯、LED非常灯、LED面発光源など)を広く発光装置と定義している。

ところで、近紫外LEDと複数の蛍光体を含む蛍光体層とを組み合わせる、従来の白色系半導体発光素子及び白色系半導体発光装置にあつては、半導体発光素子及び半導体発光装置が放つ白色系光の光束が低かった。これは、350nmを超え且つ410nm以下の近紫外光励起の下で、高い発光効率を示す蛍光体の開発がこれまで十分なされていないために、青色系蛍光体、緑色系蛍光体、赤色系蛍光体のすべてにおいて、白色系半導体発光素子及び発光装置用として使用し得る蛍光体の種類が少なく、比較的高い発光効率を示す青色系、緑色系、赤色系の各蛍光体が少数に限定されるだけでなく、白色系光の発光スペクトルの形状が限定されることに起因する。また、青色系、緑色系、赤色系の三種類の蛍光体が放つ光の混色、

又は、青色系と黄色系の二種類の蛍光体が放つ光の混色によって白色系光を得ていることにも起因する。

青色系、緑色系、赤色系の三種類の蛍光体が放つ光の混色によって、高光束で平均演色数 $R_a$ の高い( $R_a=70$ 以上)白色系光を得るためには、青色系蛍光体、緑色系蛍光体、赤色系蛍光体のすべての蛍光体が高効率でなければならず、これら蛍光体の中に、一つでも低発光効率の蛍光体があれば、白色系光の色バランスの関係で、白色系光の光束は低くなる。

#### 発明の開示

本発明は、これらの問題を解決するためになされたものであり、近紫外LEDと複数の蛍光体を含む蛍光体層とを組み合わせる、高光束且つ高 $R_a$ の白色系光を放つ半導体発光素子及び半導体発光装置を提供することを目的とする。

前記課題を解決するために、本発明に係る半導体発光素子は、350nmを超え且つ410nm以下の波長領域に発光ピークを有する発光を放つ近紫外発光ダイオードと、前記近紫外発光ダイオードが放つ近紫外光を吸収して、380nm以上且つ780nm以下の可視波長領域に発光ピークを有する蛍光を放つ複数の蛍光体を含む蛍光体層とを組み合わせ、CIE色度図における発光色度点(x, y)が、 $0.21 \leq x \leq 0.48$ 、 $0.19 \leq y \leq 0.45$ の範囲にある白色系光を放つ半導体発光素子であって、前記蛍光体層が、400nm以上且つ500nm未満の波長領域に発光ピークを有する青色系の蛍光を放つ青色系蛍光体と、500nm以上且つ550nm未満の波長領域に発光ピークを有する緑色系の蛍光を放つ緑色系蛍光体と、600nm以上且つ660nm未満の波長領域に発光ピークを有する赤色系の蛍光を放つ赤色系蛍光体と、550nm以上且つ600nm未満の波長領域に発光ピークを有する黄色系の蛍光を放つ黄色系蛍光体とを含むことを特徴とする。

ここで、前記近紫外LEDは、紫外LEDを含む250nm以上且つ410nm以下の波長領域に発光ピークを有する発光を放つLEDであれば特に限定されないが、入手の容易さ、製造の容易さ、コスト、発光強度などの観点から、好ましいLEDは300nm以上且つ410nm以下の波長領域に発光ピークを有する発光を放つ近紫外LED、より好ましくは、350nmを超え且つ410nm以下の波長領域に発光ピークを



有する発光を放つ近紫外LED、より一層好ましくは350nmを超え且つ400nm未満の波長領域に発光ピークを有する発光を放つ近紫外LEDである。

蛍光体層として前記のような蛍光体層を用いると、半導体発光素子が、400nm以上且つ500nm未満の青色系発光と、500nm以上且つ550nm未満の緑色系発光と、600nm以上且つ660nm未満の赤色系発光と、550nm以上且つ600nm未満の黄色系発光の、四種類の光色を有する発光を放つようになり、この四種類の光色の混色によって、白色系光を放つようになる。また、色純度は良好であるものの視感度の低い赤色系発光による白色系光の光束低下分を、視感度の比較的高い黄色系発光が補うので、白色系光の光束が高くなる。また、得られる白色系光の分光分布が色バランスの面で優れたものになるので、平均演色数Raも高くなる。

本発明に係る半導体発光素子において、黄色系蛍光体は、下記の化学式で表される化合物を主体にしてなる珪酸塩蛍光体が好ましい。



ただし、 $a1$ 、 $b1$ 、 $x$ は、各々、 $0 \leq a1 \leq 0.3$ 、 $0 \leq b1 \leq 0.8$ 、 $0 < x < 1$ を満足する数値である。

ここで、前記化学式における $a1$ 、 $b1$ 、 $x$ の数値は、蛍光体の熱に対する結晶の安定性、耐温度消光特性、黄色系発光の発光強度、及び光色の観点から好ましくは、各々、 $0 < a1 \leq 0.2$ 、 $0 \leq b1 \leq 0.7$ 、 $0.005 \leq x \leq 0.1$ 、さらに好ましくは、各々、 $0 < a1 \leq 0.15$ 、 $0 \leq b1 \leq 0.6$ 、 $0.01 \leq x \leq 0.05$ を満足する数値であることが望ましい。

なお、前記珪酸塩蛍光体は、図4に励起スペクトルと発光スペクトルの一例を示すように、250～300nm付近に励起ピークを有し、100～500nmの広い波長範囲内の光を吸収して、550～600nmの黄緑～黄～橙の波長領域に発光ピークを有する黄色系の蛍光を放つ黄色系蛍光体である。したがって、前記珪酸塩蛍光体は、YAG系蛍光体のように、近紫外光を青色光に変換する青色系蛍光体が無くとも、近紫外LEDが放つ近紫外光を照射すると比較的高効率の黄色系発光を放つことになるので、発光効率の面で好ましいものとなる。

なお、前記 $a1$ と $b1$ が、いずれも0に近い場合には、斜方晶と単斜晶が混在した珪酸塩蛍光体になりやすくなり、前記数値範囲よりも大きい場合には結晶場が弱くな

って、いずれの場合でも、緑味を帯びた蛍光体になって黄色の色純度が悪い発光になる。また、 $x$ が前記数値範囲よりも小さい場合には、 $\text{Eu}^{2+}$ 発光中心濃度が低いために珪酸塩蛍光体の発光強度が弱くなるし、大きい場合には、珪酸塩蛍光体の周囲温度の上昇とともに発光強度が低下する温度消光の問題が顕著になる。

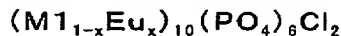
本発明に係る半導体発光素子において、珪酸塩蛍光体は、下記の化学式で表される化合物を主体にしてなることが好ましい。



ただし、 $a1$ 、 $b2$ 、 $x$ は、各々、 $0 \leq a1 \leq 0.3$ 、 $0 \leq b2 \leq 0.6$ 、 $0 < x < 1$ を満足する数値であり、前述の場合と同じ観点から、好ましくは、各々、 $0 < a1 \leq 0.2$ 、 $0 \leq b2 \leq 0.4$ 、 $0.005 \leq x \leq 0.1$ 、より好ましくは、各々、 $0 < a1 \leq 0.15$ 、 $0 \leq b2 \leq 0.3$ 、 $0.01 \leq x \leq 0.05$ を満足する数値であることが望ましい。

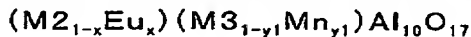
本発明に係る半導体発光素子において、青色系蛍光体は下記の(1)又は(2)の青色系蛍光体であり、緑色系蛍光体は下記の(3)又は(4)の緑色系蛍光体であり、赤色系蛍光体は下記の(5)の赤色系蛍光体であることが好ましい。

(1)以下の化学式で表される化合物を主体にしてなるハロゲン酸塩蛍光体。



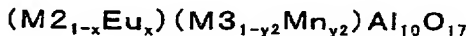
ただし、 $\text{M1}$ は、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Ca}$ 及び $\text{Mg}$ の群から選ばれる少なくとも一つのアルカリ土類金属元素、 $x$ は $0 < x < 1$ を満足する数値である。

(2)以下の化学式で表される化合物を主体にしてなるアルミン酸塩蛍光体。



ただし、 $\text{M2}$ は、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Sr}$ 及び $\text{Ca}$ の群から選ばれる少なくとも一つのアルカリ土類金属元素、 $\text{M3}$ は、 $\text{Mg}$ 及び $\text{Zn}$ の群から選ばれる少なくとも一つの元素、 $x$ 、 $y1$ は、各々、 $0 < x < 1$ 、 $0 \leq y1 < 0.05$ を満足する数値である。

(3)以下の化学式で表される化合物を主体にしてなるアルミン酸塩蛍光体。



ただし、 $\text{M2}$ は、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Sr}$ 及び $\text{Ca}$ の群から選ばれる少なくとも一つのアルカリ土類金属元素、 $\text{M3}$ は、 $\text{Mg}$ 及び $\text{Zn}$ の群から選ばれる少なくとも一つの元素、 $\text{M3}$ は、 $\text{Mg}$ 及び $\text{Zn}$ の群から選ばれる少なくとも一つの元素、 $x$ 、 $y2$ は、各々、 $0 < x < 1$ 、 $0.05 \leq y2 < 1$ を満足する数値である。

(4)以下の化学式で表される化合物を主体にしてなる珪酸塩蛍光体。



ただし、M1は、Ba、Sr、Ca及びMgの群から選ばれる少なくとも一つのアルカリ土類金属元素、xは $0 < x < 1$ を満足する数値である。

(5)以下の化学式で表される化合物を主体にしてなる酸硫化合物蛍光体。



ただし、Lnは、Sc、Y、La及びGdの群から選ばれる少なくとも一つの希土類元素、xは $0 < x < 1$ を満足する数値である。

前記の青色系蛍光体、緑色系蛍光体、赤色系蛍光体は、いずれも、近紫外光の励起によって強い光を放つ高効率蛍光体であるので、このような蛍光体の組み合わせにすると、前記蛍光体層が発光強度の大きな白色系光を放つようになる。

本発明に係る半導体発光素子において、近紫外LEDは、窒化ガリウム系化合物半導体で構成した発光層を有する近紫外LEDであることが好ましい。

窒化ガリウム系化合物半導体で構成した発光層を有する近紫外LEDは、高い発光効率を示し、長期連続動作も可能であるので、このような近紫外LEDを用いることにより、長期連続動作が可能で、しかも、高光束の白色系光を放つ半導体発光素子が得られる。

本発明に係る半導体発光素子において、発光素子から放たれる白色系光の平均演色数Raが70以上且つ100未満であることが好ましい。

この平均演色数Raは、より好ましくは80以上且つ100未満、より一層好ましくは88以上且つ100未満とするのが良く、このようにすると、とりわけ照明装置に適した半導体発光素子になる。

本発明に係る第1の半導体発光装置は、前述のいずれかの半導体発光素子を用いて構成した半導体発光装置である。

前述の半導体発光素子は、高光束且つ高Raの白色系光を放つので、本発明に係る半導体発光素子を用いて発光装置を構成すると、高光束且つ高Raの白色系光を放つ半導体発光装置が得られる。

また、本発明に係る第2の半導体発光装置は、350nmを超え且つ410nm未満の波長領域に発光ピークを有する発光を放つ近紫外発光素子と、前記近紫外発光素

子が放つ近紫外光を吸収して、380nm以上且つ780nm以下の可視波長領域に発光ピークを有する蛍光を放つ複数の蛍光体を含む蛍光体層とを組み合わせ、CIE色度図における発光色度点(x, y)が、 $0.21 \leq x \leq 0.48$ 、 $0.19 \leq y \leq 0.45$ の範囲にある白色系光を放つ半導体発光装置であって、前記蛍光体層が、400nm以上且つ500nm未満の波長領域に発光ピークを有する青色系の蛍光を放つ青色系蛍光体と、500nm以上且つ550nm未満の波長領域に発光ピークを有する緑色系の蛍光を放つ緑色系蛍光体と、600nm以上且つ660nm未満の波長領域に発光ピークを有する赤色系の蛍光を放つ赤色系蛍光体と、550nm以上且つ600nm未満の波長領域に発光ピークを有する黄色系の蛍光を放つ黄色系蛍光体とを含むことを特徴とする。

このようにしても、高光束且つ高Raの白色系光を放つ半導体発光装置が得られる。

ここで、半導体発光装置の具体例としては、LED情報表示端末、LED交通信号灯、自動車のLEDストップランプ、LED方向指示灯などの各種表示装置や、LED屋内外照明灯、車内LED灯、LED非常灯、LED面発光源などの各種照明装置を挙げることができる。

なお、本発明における近紫外LEDに代えて、同じ波長領域に発光ピークを有する発光を主発光成分として放つ発光素子(半導体発光素子に限定されない)を用いても、同様の作用効果が得られ、同様の白色系発光素子が得られることはいうまでもない。

このような発光素子としては、レーザーダイオード、面発光レーザーダイオード、無機エレクトロルミネッセンス素子、有機エレクトロルミネッセンス素子などがある。

#### 図面の簡単な説明

図1は本発明の半導体発光素子の縦断面図である。

図2は本発明の半導体発光素子の縦断面図である。

図3は本発明の半導体発光素子の縦断面図である。

図4は珪酸塩蛍光体とYAG系蛍光体の発光及び励起スペクトルを示す図である。

図5は本発明の半導体発光装置の一例としての照明装置を示す図である。

図6は本発明の半導体発光装置の一例としての画像表示装置を示す図である。

図7は本発明の半導体発光装置の一例としての数字表示装置を示す図である。

図8は実施例1の半導体発光素子の発光スペクトルを示す図である。

図9は比較例1の半導体発光素子の発光スペクトルを示す図である。

図10は実施例2の半導体発光素子の発光スペクトルを示す図である。

図11は比較例2の半導体発光素子の発光スペクトルを示す図である。

図12は実施例3の半導体発光素子の発光スペクトルを示す図である。

図13はシミュレーションによる白色系光の発光スペクトルを示す図である。

図14はシミュレーションによる白色系光の発光スペクトルを示す図である。

図15は本発明で使用する蛍光体の発光スペクトルを示す図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

##### 〔実施の形態1〕

以下、本発明の半導体発光素子の実施の形態を、図面を用いて説明する。図1～図3はそれぞれ形式の異なる半導体発光素子の縦断面図である。

半導体発光素子の代表的な例としては、図1、図2又は図3に示す半導体発光素子が挙げられる。図1は、サブマウント素子7の上にフリップチップ型の近紫外LED1を導通搭載するとともに、青色系蛍光体粒子3と緑色系蛍光体粒子4と赤色系蛍光体粒子5と黄色系蛍光体粒子6を含む蛍光体粒子(以後、BGRY蛍光体粒子という)を内在し蛍光体層を兼ねる樹脂のパッケージによって、近紫外LED1を封止した構造の半導体発光素子を示している。図2は、リードフレーム8のマウント・リードに設けたカップ9に近紫外LED1を導通搭載するとともに、カップ9内に、BGRY蛍光体粒子(3, 4, 5, 6)を内在した樹脂で形成した蛍光体層2を設け、全体を封止樹脂10で封止した構造の半導体発光素子を示している。図3は、筐体11内に近紫外LED1を配置するとともに、筐体11内にBGRY蛍光体粒子(3, 4, 5, 6)を内在した樹脂で形成した蛍光体層2を設けた構造のチップタイプの半導体発光素子を示している。

図1～図3において、近紫外LED1は、350nmを超え且つ410nm以下、好ましくは350nmを超え且つ400nm未満の波長領域に発光ピークを有する近紫外光を

放つLEDであり、窒化ガリウム系化合物半導体、炭化シリコン系化合物半導体、セレン化亜鉛系化合物半導体、硫化亜鉛系化合物半導体などの無機化合物や、有機化合物で構成した発光層を有する光電変換素子（いわゆるLED、レーザーダイオード、面発光レーザーダイオード、無機エレクトロルミネッセンス（EL）素子、有機EL素子）である。これら近紫外LED1に電圧印加又は電流注入して、前記波長範囲内に発光ピークを有する近紫外光を得る。

ここで、大きな近紫外光出力を、長期間安定して得るためには、近紫外LED1は、無機化合物で構成した無機LEDが好ましく、その中でも、窒化ガリウム系化合物半導体で構成した発光層を有する近紫外LEDが、発光強度が大きいのでより好ましい。

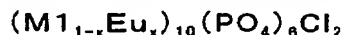
蛍光体層2は、近紫外LED1が放つ近紫外光を吸収して、CIE色度図における発光色度点(x, y)が、 $0.21 \leq x \leq 0.48$ 、 $0.19 \leq y \leq 0.45$ の範囲にある白色系光に変換するためのものであり、近紫外LED1が放つ近紫外光を吸収して400nm以上且つ500nm未満の波長領域に発光ピークを有する青色系の蛍光を放つ青色系蛍光体粒子3と、近紫外LED1が放つ近紫外光を吸収して500nm以上且つ550nm未満の波長領域に発光ピークを有する緑色系の蛍光を放つ緑色系蛍光体4と、近紫外LED1が放つ近紫外光を吸収して600nm以上且つ660nm未満の波長領域に発光ピークを有する赤色系の蛍光を放つ赤色系蛍光体5と、近紫外LED1が放つ近紫外光を吸収して550nm以上且つ600nm未満の波長領域に発光ピークを有する黄色系の蛍光を放つ黄色系蛍光体6を含む。

蛍光体層2は、前記のBGRY蛍光体粒子(3, 4, 5, 6)を母材中に分散させて形成する。母材としては、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂、ユリア樹脂、シリコーン樹脂などの樹脂を用いることができ、入手と取り扱いが容易でしかも安価な点でエポキシ樹脂又はシリコーン樹脂が好ましい。蛍光体層2の実質厚みは、10 $\mu$ m以上且つ1mm以下、好ましくは100 $\mu$ m以上且つ700 $\mu$ m以下である。

蛍光体層2中の青色系蛍光体粒子3は、近紫外LED1が放つ近紫外光を吸収して、400nm以上且つ500nm未満の波長領域に発光ピークを有する青色系の蛍光を放つ青色系蛍光体3であればよく、無機材料であつても有機材料（例えば蛍光色素）であつても使用することができるが、望ましくは下記の(1)又は(2)のいずれ

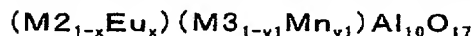
かの蛍光体とするのがよい。

(1) 下記の化学式で表される化合物を主体にしてなるハロ磷酸塩蛍光体。



ただし、M1は、Ba、Sr、Ca及びMgの群から選ばれる少なくとも一つのアルカリ土類金属元素、xは $0 < x < 1$ を満足する数値である。

(2) 下記の化学式で表される化合物を主体にしてなるアルミン酸塩蛍光体。

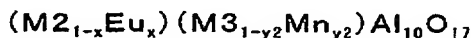


ただし、M2は、Ba、Sr及びCaの群から選ばれる少なくとも一つのアルカリ土類金属元素、M3は、Mg及びZnの群から選ばれる少なくとも一つの元素、x、y1は、各々、 $0 < x < 1$ 、 $0 \leq y1 < 0.05$ を満足する数値である。

なお、前記望ましい青色系蛍光体の具体例としては、 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ 、 $(Ba, Sr)(Mg, Mn)Al_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ 、 $(Sr, Ca, Ba, Mg)_{10}(PO_4)_6Cl_2:Eu^{2+}$ 、 $Sr_5(PO_4)_3Cl:Eu^{2+}$ 、 $(Sr, Ca, Ba)_5(PO_4)_3Cl:Eu^{2+}$ 、 $BaMg_2Al_{16}O_{27}:Eu^{2+}$ 、 $(Ba, Ca)_5(PO_4)_3Cl:Eu^{2+}$ などを挙げることができる。

蛍光体層2中の緑色系蛍光体粒子4は、近紫外LED1が放つ近紫外光を吸収して、500nm以上且つ550nm未満の波長領域に発光ピークを有する緑色系の蛍光を放つ緑色系蛍光体4であればよく、無機材料であっても有機材料であっても使用することができるが、望ましくは下記の(3)又は(4)のいずれかの蛍光体とするのがよい。

(3) 下記の化学式で表される化合物を主体にしてなるアルミン酸塩蛍光体。



ただし、M2は、Ba、Sr及びCaの群から選ばれる少なくとも一つのアルカリ土類金属元素、M3は、Mg及びZnの群から選ばれる少なくとも一つの元素、x、y2は、各々、 $0 < x < 1$ 、 $0.05 \leq y2 < 1$ を満足する数値である。

(4) 下記の化学式で表される化合物を主体にしてなる珪酸塩蛍光体。



ただし、M1は、Ba、Sr、Ca及びMgの群から選ばれる少なくとも一つのアルカリ土類金属元素、xは $0 < x < 1$ を満足する数値である。

前記望ましい緑色系蛍光体の具体例としては、 $(BaMg)Al_{16}O_{27}:Eu^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、

$(\text{BaMg})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{BaSr})\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ などを挙げることができる。

蛍光体層2中の赤色系蛍光体粒子5は、近紫外LED1が放つ近紫外光を吸収して、600nm以上且つ660nm未満の波長領域に発光ピークを有する赤色系の蛍光を放つ赤色系蛍光体5であればよく、無機材料であつても有機材料であつても使用することができるが、望ましくは下記(5)の蛍光体とするのがよい。

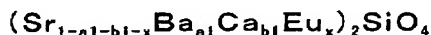
(5) 下記の化学式で表される化合物を主体にしてなる酸硫化物蛍光体。



ただし、Lnは、Sc、Y、La及びGdの群から選ばれる少なくとも一つの希土類元素、xは $0 < x < 1$ を満足する数値である。

前記望ましい赤色系蛍光体5の具体例としては、 $\text{Sc}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Sm}^{3+}$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ などを挙げることができる。

蛍光体層2中の黄色系蛍光体粒子6は、近紫外LED1が放つ近紫外光を吸収して、550nm以上且つ600nm未満の波長領域に発光ピークを有する黄色系の蛍光を放つ黄色系蛍光体であればよいが、製造の容易さや発光性能の良好さ(高輝度、高黄色純度)などから、望ましくは下記の化学式で表される化合物を主体にしてなる珪酸塩蛍光体とするのがよい。



ただし、a1、b1、xは、各々、 $0 \leq a1 \leq 0.3$ 、 $0 \leq b1 \leq 0.8$ 、 $0 < x < 1$ を満足する数値、好ましくは、各々、 $0 < a1 \leq 0.2$ 、 $0 \leq b1 \leq 0.7$ 、 $0.005 \leq x \leq 0.1$ 、より好ましくは、各々、 $0 < a1 \leq 0.15$ 、 $0 \leq b1 \leq 0.6$ 、 $0.01 \leq x \leq 0.05$ である。

より一層好ましくは、下記の化学式で表される化合物を主体にしてなる珪酸塩蛍光体とするのがよい。



ただし、a1、b2、xは、各々、 $0 \leq a1 \leq 0.3$ 、 $0 \leq b2 \leq 0.6$ 、 $0 < x < 1$ を満足する数値である。

前記の珪酸塩蛍光体は、結晶構造として斜方晶と単斜晶を取り得るが、本発明の半導体発光素子では、珪酸塩蛍光体の結晶構造は斜方晶と単斜晶のいずれであってもよく、下記(a)又は(b)の珪酸塩蛍光体を使用することができる。

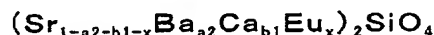


(a) 斜方晶の結晶構造を有する、以下の組成の珪酸塩蛍光体。



ただし、 $a1$ 、 $b2$ 、 $x$ は、各々、 $0 \leq a1 \leq 0.3$ 、 $0 \leq b2 \leq 0.6$ 、 $0 < x < 1$ 、好ましくは、各々、 $0 < a1 \leq 0.2$ 、 $0 \leq b2 \leq 0.4$ 、 $0.005 \leq x \leq 0.1$ 、より好ましくは、各々、 $0 < a1 \leq 0.15$ 、 $0 \leq b2 \leq 0.3$ 、 $0.01 \leq x \leq 0.05$ を満足する数値である。

(b) 単斜晶の結晶構造を有する、以下の組成の珪酸塩蛍光体。



ただし、 $a2$ 、 $b1$ 、 $x$ は、各々、 $0 \leq a2 \leq 0.2$ 、 $0 \leq b1 \leq 0.8$ 、 $0 < x < 1$ 、好ましくは、各々、 $0 \leq a2 \leq 0.15$ 、 $0 < b1 \leq 0.7$ 、 $0.005 \leq x \leq 0.1$ 、より好ましくは、各々、 $0 \leq a2 \leq 0.1$ 、 $0 < b1 \leq 0.6$ 、 $0.01 \leq x \leq 0.05$ を満足する数値である。

前記各式における $a1$ 、 $a2$ 、 $b1$ 、 $b2$ が前記範囲内よりも小さい数値の組成では、珪酸塩蛍光体の結晶構造が不安定になりやすく、動作温度によって発光特性が変化する問題が生じる。一方、前記範囲内よりも大きい数値の組成では発光が緑味を帯びたものとなり、良好な黄色系蛍光体にはならず、緑色系蛍光体となるために、赤系、緑系、青系の蛍光体と組み合わせても、高光束、高Raの白色系光を放つ半導体発光素子にはならない。また、Eu添加量 $x$ が前記範囲内よりも小さい数値の組成では発光強度が弱く、大きい数値の組成では、周囲温度の上昇とともに発光強度が低下する温度消光の問題が顕著に生じる。

なお、本発明の半導体発光素子にあって用いる黄色系蛍光体は、珪酸塩蛍光体が放つ黄色系光の色純度が優れる理由で、前記斜方晶の結晶構造を有する珪酸塩蛍光体を使用することがより望ましい。また、珪酸塩蛍光体の結晶構造を安定化したり、発光強度を高める目的で、Sr、Ba、Caの一部をMgやZnで置き換えることもできる。

前記珪酸塩蛍光体は、レーザー回折・散乱式粒度分布測定器(例えばLMS-30:株式会社セイシン企業製)による粒度分布評価で、中心粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 以上且つ $100 \mu\text{m}$ 以下のものであれば足りるが、蛍光体の合成の容易さ、入手の容易さ、蛍光体層の形成の容易さなどの理由で、中心粒径が $1 \mu\text{m}$ 以上且つ $20 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $2 \mu\text{m}$ 以上且つ $10 \mu\text{m}$ 以下がより好ましい。粒度分布については、 $0.01 \mu\text{m}$ 未満及び $1000 \mu\text{m}$ を超える粒子を含まなければよいが、中心粒径と同じ

理由で、 $1\mu\text{m}$ 以上且つ $50\mu\text{m}$ 以下の範囲内で正規分布に近似した分布を有する珪酸塩蛍光体が好ましい。

なお、前記の珪酸塩蛍光体は、例えば、前記文献(J.Electrochemical Soc.Vol.115, No.11(1968)pp.1181-1184)に記載の合成方法によって製造することができる。

以下、前記珪酸塩蛍光体の特性をさらに具体的に説明する。

図4は、前記珪酸塩蛍光体の励起スペクトル及び発光スペクトルの例を示す図である。図4には、比較のために、従来のYAG系蛍光体の励起スペクトル及び発光スペクトルの例もまとめて示している。

図4からわかるように、YAG系蛍光体が $100\text{nm}\sim 300\text{nm}$ 付近、 $300\text{nm}\sim 370\text{nm}$ 付近、 $370\text{nm}\sim 550\text{nm}$ 付近の三カ所に励起ピークを有し、これら各々の狭い波長範囲内の光を吸収して、 $550\sim 580\text{nm}$ の黄緑～黄の波長領域に発光ピークを有する黄色系の蛍光を放つ蛍光体であるのに対して、本発明において使用する珪酸塩蛍光体は、 $250\sim 300\text{nm}$ 付近に励起ピークを有し、 $100\sim 500\text{nm}$ の広い波長範囲内の光を吸収して、 $550\sim 600\text{nm}$ の黄緑～黄～橙の波長領域に発光ピークを有する黄色系の蛍光を放つ黄色系蛍光体である。また、 $350\text{nm}$ を超え且つ $400\text{nm}$ 未満の近紫外光の励起下では、YAG系蛍光体をはるかに凌ぐ高効率の蛍光体であることもわかる。

したがって、前記珪酸塩蛍光体を黄色系蛍光体粒子6として蛍光体層2に含めることによって、蛍光体層2が強い黄色系光を放つようになる。

なお、前記したa1、a2、b1、b2、xの数値範囲内の組成の珪酸塩蛍光体であれば、励起及び発光スペクトルは、図4に例示した珪酸塩蛍光体のスペクトルに類似したものとなる。

#### 〔実施の形態2〕

以下、本発明の半導体発光装置の実施の形態を図面を用いて説明する。図5～図7は本発明に係る半導体発光装置の例を示す図である。

図5は本発明の半導体発光素子を用いたスタンド型の照明装置を示し、図6は本発明の半導体発光素子を用いた画像表示用の表示装置を示し、図7は本発明の半導体発光素子を用いた数字表示用の表示装置を示している。

図5ないし図7において、半導体発光素子12は実施の形態1で説明した本発明の半導体発光素子である。

図5において、13は半導体発光素子12を点灯させるためのスイッチであり、スイッチ13をONすると、半導体発光素子12が通電して発光を放つようになる。

なお、図5の照明装置は好ましい一例として示したもので、本発明に係る半導体発光装置はこの実施形態に限定されるものではない。また、半導体発光素子12の発光色、大きさ、数、発光部分の形状なども特に限定されるものではない。

また、この例の照明装置において、好ましい色温度は2000K以上且つ12000K以下、好ましくは3000K以上且つ10000K以下、さらに好ましくは3500K以上且つ8000K以下であるが、本発明に係る半導体発光装置としての照明装置は前記色温度に限定されるものではない。

図6と図7には、本発明に係る半導体発光装置としての表示装置の例として画像表示装置と数字表示装置を示したが、本発明に係る半導体発光装置はこれらに限定されるものではない。

半導体発光装置の一例としての表示装置は、前記照明装置の場合と同様に、実施の形態1で説明した半導体発光素子12を用いて構成しておればよい。また、半導体発光素子12の発光色、大きさ、数、発光部分の形状や半導体発光素子の配置の仕方なども特に限定されるものではないし、外観形状も特に限定されるものではない。

画像表示装置としての寸法は幅1cm以上且つ10m以下、高さ1cm以上且つ10m以下、奥行き5mm以上且つ5m以下の範囲で任意に製作することができ、この寸法に応じて半導体発光素子の個数を設定することができる。

図6に示す数字表示装置において、12が実施の形態1で説明した半導体発光素子である。この数字表示装置においても、画像表示装置の場合と同様に、半導体発光素子12の発光色、大きさ、数、画素の形状などは限定されるものではない。また、表示文字は数字に限定されるものではなく、漢字、カタカナ、アルファベット、ギリシア文字などであっても構わない。

なお、図5～図7に示したような半導体発光装置にあつては、一種類のLEDチップだけを用了複数個の半導体発光素子12を用いて構成した発光装置にすると、全

く同じ駆動電圧や注入電流での各半導体発光素子の動作が可能になるとともに、周囲温度などの外部要因による発光素子の特性変動もほぼ同一にできるようになり、電圧変化や温度変化に対する発光素子の発光強度や色調の変化率を少なくできるとともに、発光装置の回路構成をシンプルにできる。

また、画素面が平坦な半導体発光素子を用いて半導体発光装置を構成すると、表示面が平坦な表示装置や面発光する照明装置など、発光面の平坦な発光装置を提供でき、良好な画質を有する画像表示装置や、デザイン性に優れた照明装置を提供できる。

本発明に係る半導体発光装置は、実施の形態1に記載した、高光束の白色系光が得られる半導体発光素子を用いて発光装置を構成することによって、高光束の発光装置となる。

なお、実施の形態1に記載の半導体発光素子を用いて構成した発光装置だけでなく、本発明に係る半導体発光装置は、前記近紫外発光素子と前記蛍光体層とを組み合わせる半導体発光装置であってもよい。このようにしても、同様の作用効果が得られ、同様の半導体発光装置が得られることはいうまでもない。

#### (実施例1)

青色系蛍光体を $(M2_{1-x}Eu_x)(M3_{1-y}Mn_{y1})Al_{10}O_{17}$ (ただし、M2は、Ba、Sr及びCaの群から選ばれる少なくとも一つのアルカリ土類金属元素、M3は、Mg及びZnの群から選ばれる少なくとも一つの元素、 $x, y1$ は、各々、 $0 < x < 1$ 、 $0 \leq y1 < 0.05$ を満足する数値である。)の化学式で表される、 $(Ba, Sr)MgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}, Mn^{2+}$ アルミン酸塩青色蛍光体( $M2=0.9Ba+0.1Sr, x=0.1, y=0.015$ )とし、緑色系蛍光体を $(M2_{1-x}Eu_x)(M3_{1-y2}Mn_{y2})Al_{10}O_{17}$ (ただし、M2は、Ba、Sr及びCaの群から選ばれる少なくとも一つのアルカリ土類金属元素、M3は、Mg及びZnの群から選ばれる少なくとも一つの元素、 $x, y2$ は、各々、 $0 < x < 1$ 、 $0.05 \leq y2 < 1$ を満足する数値である。)の化学式で表される、 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}, Mn^{2+}$ アルミン酸塩緑色蛍光体( $x=0.1, y=0.3$ )とし、赤色系蛍光体を $(Ln_{1-x}Eu_x)O_2S$ (ただし、Lnは、Sc、Y、La及びGdの群から選ばれる少なくとも一つの希土類元素、 $x$ は $0 < x < 1$ を満足する数値である。)の化学式で表される $LaO_2S:Eu^{3+}$ 酸硫酸化物赤色蛍光体( $x=0.1$ )とし、黄色系蛍光体を $(Sr_{1-a1-b1-x}Ba_{a1}Ca_{b1}Eu_x)_2SiO_4$ (た

だし、 $a_1$ 、 $b_1$ 、 $x$ は、各々、 $0 \leq a_1 \leq 0.3$ 、 $0 \leq b_1 \leq 0.8$ 、 $0 < x < 1$ を満足する数値である。)の化学式で表され、斜方晶の結晶構造を有する、 $(\text{Sr}, \text{Ba})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 珪酸塩黄色蛍光体( $a_1=0.1$ 、 $b_1=0$ 、 $x=0.02$ )とした半導体発光素子を製作した。

半導体発光素子の構造は、図2に示したような、マウント・リードに設けたカップに近紫外LEDを導通搭載するとともに、カップ内にBGY蛍光体粒子が内在するエポキシ樹脂で形成した蛍光体層を設けた構造の半導体発光素子とした。また、近紫外LEDは、窒化ガリウム系化合物半導体で構成した発光層を有し、波長380nmに発光ピークを有する、InGaN系の近紫外LEDとした。この近紫外LEDからの波長380nmの近紫外光励起下での、青色蛍光体、緑色蛍光体、赤色蛍光体、珪酸塩黄色蛍光体の蛍光体の発光スペクトルを図15の(a)、(d)、(f)、(g)に示した。

前記青色蛍光体、緑色蛍光体、赤色蛍光体、珪酸塩黄色蛍光体の混合重量割合を55:14:42:24、エポキシ樹脂とこれら蛍光体(混合蛍光体)との重量割合を20:80とし、蛍光体層の実質厚みを約600 $\mu\text{m}$ として半導体発光素子を構成した。

比較のために、蛍光体層中に実施例1と同じ青色系蛍光体と緑色系蛍光体と赤色系蛍光体とを含み、黄色系蛍光体を含まない半導体発光素子(比較例1)を製作した。この比較例1の半導体発光素子においては、青色蛍光体、緑色蛍光体、赤色蛍光体の混合重量割合を29:26:52とした、なお、エポキシ樹脂と混合蛍光体との重量割合、蛍光体層の実質厚みについては、実施例1の半導体発光素子と同じにした。

前記の実施例1及び比較例1の半導体発光素子の近紫外LEDに10mAを通电して、近紫外LEDを動作させて、半導体発光素子から白色系光を得た。この白色系光の色温度、 $D_{uv}$ 、CIE色度図における(x, y)値、 $R_a$ 、光束の相対値を、瞬間マルチ測光システム(MCPD-7000:大塚電子株式会社製)を用いて評価した。この結果を表1に示す。また、実施例1と比較例1の半導体発光素子が放つ白色系光の発光スペクトルを図8と図9に示す。表1からわかるように、ほぼ同じ色温度(7880~9500K)、 $D_{uv}$ (-15.6~-8.7)、色度( $x=0.290\sim0.301$ 、 $y=0.278\sim0.293$ )の白色系光のもとでは、本発明に係る実施例1の半導体発光素子の方が、高い光束(約125%)と高い $R_a$ (68)が得られた。

【表1】

	色温度 (K)	D u v	x	y	R a	光束の 相対値
実施例 1	8540	-12.3	0.297	0.284	68	1803
比較例 1	9500	-11.3	0.290	0.278	31	1470

## (実施例2)

緑色系蛍光体を $(M1_{1-x}Eu_x)_2SiO_4$ (ただし、M1は、Ba、Sr、Ca及びMgの群から選ばれる少なくとも一つのアルカリ土類金属元素、 $x$ は $0 < x < 1$ を満足する数値である。)の化学式で表される $(Ba, Sr)_2SiO_4:Eu^{2+}$ 珪酸塩緑色蛍光体(M1=0.4Ba+0.6Sr、 $x=0.02$ )として、青色蛍光体、緑色蛍光体、赤色蛍光体、珪酸塩黄色蛍光体の混合重量割合を、92:3:33:48としたほかは実施例1と同じ条件で半導体発光素子(実施例2)を製作した。波長380nmの近紫外光励起下での、前記 $(Ba, Sr)_2SiO_4:Eu^{2+}$ 珪酸塩緑色蛍光体の発光スペクトルを図15の(e)に示した。

比較のために、実施例2と同じ緑色系蛍光体で、蛍光体層中に黄色系蛍光体を含まない半導体発光素子(比較例2)も製作した。比較例2の半導体発光素子における青色蛍光体、緑色蛍光体、赤色蛍光体の混合重量割合は50:29:64とした。

実施例1と同様に、前記の半導体発光素子の近紫外LEDの動作によって得られる白色系光の、色温度、Duv、CIE色度図における(x, y)値、Ra、光束の相対値を評価した。結果を表2に示す。また、実施例2と比較例2の半導体発光素子が放つ白色系光の発光スペクトルを図10と図11に示す。表2からわかるように、ほぼ同じ色温度(7880~9500K)、Duv(-15.6~-8.7)、色度( $x=0.290\sim0.301$ 、 $y=0.278\sim0.293$ )の白色系光のもとでは、本発明に係る実施例2の半導体発光素子の方が、高い光束(約113%)と高いRa(86)が得られた。また、実施例1の半導体発光素子と比較しても、高い光束と高いRaが得られた。

【表2】

	色温度 (K)	D u v	x	y	R a	光束の 相対値
実施例 2	8360	-15.6	0.300	0.282	86	2040
比較例 2	8630	-8.7	0.294	0.288	66	1810

## (実施例3)

青色系蛍光体を $(M2_{1-x}Eu_x)(M3_{1-y}Mn_y)Al_{10}O_{17}$ (ただし、M2は、Ba、Sr及びCaの群から選ばれる少なくとも一つのアルカリ土類金属元素、M3は、Mg及びZnの群から選ばれる少なくとも一つの元素、x、yは、各々、 $0 < x < 1$ 、 $0 \leq y < 0.05$ を満足する数値である。)の化学式で表される、 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ アルミン酸塩青色蛍光体( $x=0.1$ 、 $y=0$ :第2のアルミン酸塩青色蛍光体)とし、緑色蛍光体、赤色蛍光体、黄色蛍光体の混合重量割合を112:12:20:77としたほかは実施例1と同じ条件で半導体発光素子(実施例3)を製作した。波長380nmの近紫外光励起下での、前記 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ アルミン酸塩青色蛍光体の発光スペクトルを図15の(b)に示した。

実施例1及び2と同様に、前記した半導体発光素子が放つ白色系光の色温度、Duv、CIE色度図における(x, y)値、Ra、光束の相対値を評価した。結果を表3に示す。また、実施例3の半導体発光素子が放つ白色系光の発光スペクトルを図12に示す。表3からわかるように、ほぼ同じ色温度、Duv、色度の白色系光のもとでは、本発明に係る実施例3の半導体発光素子は実施例1に比較して、高い光束(約123%)と高いRa(92)が得られた。

【表3】

	色温度 (K)	D u v	x	y	R a	光束の 相対値
実施例 3	7880	-9.7	0.301	0.293	92	2259

## (実施例4)

青色系蛍光体を $(M1_{1-x}Eu_x)_{10}(PO_4)_6Cl_2$ (ただし、M1は、Ba、Sr、Ca及びMgの群から選ばれる少なくとも一つのアルカリ土類金属元素、xは、 $0 < x < 1$ を満足する数値である。)の化学式で表される $(Sr, Ba)_{10}(PO_4)_6Cl_2:Eu^{2+}$ ハロ磷酸塩青色蛍光体(M1=0.75Sr+0.25Ba、x=0.01)としたほかは実施例1と同じ条件で半導体発光素子(実施例4)を製作した。波長380nmの近紫外光励起下での、前記 $(Sr, Ba)_{10}(PO_4)_6Cl_2:Eu^{2+}$ ハロ磷酸塩青色蛍光体の発光スペクトルを図15の(c)に示した。

実施例4の半導体発光素子が放つ白色系光の、色温度、Duv、色度、Ra、光束の相対値を評価した。結果は表4に示す通りであり、実施例1の半導体発光素子とほぼ同じ白色系光が得られた。

【表4】

	色温度 (K)	D u v	x	y	R a	光束の 相対値
実施例 4	8480	-12.2	0.297	0.284	66	1820

## (実施例5)

本発明に係る半導体発光素子の発光特性をコンピュータを用いてシミュレーション評価した結果について説明する。シミュレーション評価用の数値データとして、波長



380nmの近紫外光励起下で、瞬間マルチ測光システム(MCPD-7000:大塚電子株式会社製)を用いて実測した、下記(1)~(4)の蛍光体の発光スペクトルデータ(測定波長範囲:390~780nm、波長刻み:5nm)を用いた。

(1)  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$  アルミン酸塩青色蛍光体(実施例3参照)。

(2)  $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$  アルミン酸塩緑色蛍光体(実施例1参照)。

(3)  $\text{LaO}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$  酸硫酸化物赤色蛍光体(実施例1参照)。

(4) 斜方晶の結晶構造を有する  $(\text{Sr}, \text{Ba})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  珪酸塩黄色蛍光体(実施例1参照)。

白色系光の中の、前記珪酸塩黄色蛍光体が放つ黄色系光による照度割合をパラメータとし、色温度8000K、 $D_{uv}=0$ の白色系光が得られるように、前記アルミン酸塩青色蛍光体、アルミン酸塩緑色蛍光体、酸硫酸化物赤色蛍光体、珪酸塩黄色蛍光体のそれぞれの蛍光体が放つ青色光、緑色光、赤色光、黄色光の発光スペクトル強度比をコンピュータで最適化して、白色系光の光束の相対値を算出した。結果を表5に示す。

【表5】

$(\text{Sr}, \text{Ba})_2\text{SiO}_4\text{Eu}^{2+}$ 珪酸塩黄色蛍光体による照度割合	白色系光（色温度8000K、 $D_{uv}=0$ ）の光束の相対値
0%（黄色蛍光体なし）	100
10%	103
20%	107
30%	111
40%	115
50%	119
60%	124
70%	129
80%	134

表5は、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ アルミン酸塩青色蛍光体、 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ アルミン酸塩緑色蛍光体、 $\text{LaO}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 酸硫化物赤色蛍光体に、 $(\text{Sr}, \text{Ba})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 珪酸塩黄色蛍光体を加えることによって、白色系光の高光束化が実現できることと、ある添加割合までは珪酸塩黄色蛍光体の混合割合を増やすにつれて、光束が向上することを示すものである。また、青色系蛍光体、緑色系蛍光体、赤色系蛍光体を混合してなる蛍光体層に珪酸塩黄色蛍光体をさらに加えることによって、半導体発光素子から高光束を得た実施例1、3、4の実験結果を理論的に裏付けるものでもある。

図13(a)、(b)に、前記シミュレーションした白色系光（色温度8000K、 $D_{uv}=0$ ）の発光スペクトルの例を示す。図13(a)は $(\text{Sr}, \text{Ba})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 珪酸塩黄色蛍光体による照度割合が50%の場合、図13(b)は同照度割合が0%の場合を示す。

（実施例6）

下記(1)～(4)の蛍光体について実施例5と同様のシミュレーション評価を行った

結果を表6に示す。

- (1)  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$  アルミン酸塩青色蛍光体 (実施例3参照)。
- (2)  $(\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  珪酸塩緑色蛍光体 (実施例2参照)。
- (3)  $\text{LaO}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$  酸硫酸化物赤色蛍光体 (実施例1参照)。
- (4) 斜方晶の結晶構造を有する  $(\text{Sr}, \text{Ba})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  珪酸塩黄色蛍光体 (実施例1参照)。

実施例5の場合と同様に、白色系光の中の珪酸塩黄色蛍光体が放つ黄色系光による照度割合をパラメータとし、得られる白色系光の光束の相対値を算出した。なお、表6に示す白色系光の光束の相対値は、実施例5における  $(\text{Sr}, \text{Ba})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  珪酸塩黄色蛍光体による照度割合が0%の場合を100としたときの相対値で示している。

【表6】

$(\text{Sr}, \text{Ba})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 珪酸塩黄色蛍光体による照度割合	白色系光 (色温度8000K、 $Duv=0$ ) の光束の相対値
0% (黄色蛍光体なし)	120
10%	122
20%	124
30%	126
40%	129
50%	131
60%	134
70%	136

表6は、実施例5の場合と同様に、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$  アルミン酸塩青色蛍光体、 $(\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  珪酸塩緑色蛍光体、 $\text{LaO}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$  酸硫酸化物赤色蛍光体に、 $(\text{Sr}, \text{Ba})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  珪酸塩黄色蛍光体を加えることによって、白色系光の高光束化が実現できることと、ある添加割合までは珪酸塩黄色蛍光体の混合割合を増

やすにつれて光束が向上することを示すものである。また、青色系蛍光体、緑色系蛍光体、赤色系蛍光体を混合してなる蛍光体層に、珪酸塩黄色蛍光体をさらに加えることによって、半導体発光素子から高光束を得た実施例2の実験結果を理論的に裏付けるものでもある。

図14(a)、(b)に、前記シミュレーションした白色系光(色温度8000K、 $D_{uv}=0$ )の発光スペクトルの例を示す。図14(a)は $(Sr, Ba)_2SiO_4:Eu^{2+}$ 珪酸塩黄色蛍光体による照度割合が50%の場合、図14(b)は同照度割合が0%の場合を示す。

以上のように、シミュレーション評価によっても、本発明に係る半導体発光素子が従来の半導体発光素子よりも高光束の白色系光を放つ半導体発光素子であることが実証できた。

#### 産業上の利用の可能性

本発明の半導体発光素子は、近紫外LEDと、この近紫外LEDが放つ350～410nm付近の近紫外光を吸収して、380nm以上且つ780nm以下の可視波長領域に発光ピークを有する蛍光を放つ複数の蛍光体を含む蛍光体層とを組み合わせる半導体発光素子にあつて、前記蛍光体層を青色系蛍光体、緑色系蛍光体、赤色系蛍光体及び黄色系蛍光体の四種類の蛍光体を含む蛍光体層とすることによって、視感度の低い赤色系発光による光束低下分を視感度の比較的高い黄色系発光で補うとともに、得られる白色系光が色バランスの面で優れたものになり、高光束且つ高Raの白色系光を放つ半導体発光素子を得ることができる。とくに黄色系蛍光体として珪酸塩蛍光体を用いることにより、YAG系蛍光体を用いた従来の半導体発光素子をはるかに凌ぐ高効率の半導体発光素子となる。

また、本発明の半導体発光装置は、近紫外LEDと、青色系蛍光体、緑色系蛍光体、赤色系蛍光体、黄色系蛍光体の四種類の蛍光体を含む蛍光体層とを組み合わせる構成にすることにより、高光束且つ高Raの白色系光を放つ半導体発光装置を提供することができる。

## 請求の範囲

1. 350nmを超え且つ410nm未満の波長領域に発光ピークを有する発光を放つ近紫外発光ダイオードと、前記近紫外発光ダイオードが放つ近紫外光を吸収して、380nm以上且つ780nm以下の可視波長領域に発光ピークを有する蛍光を放つ複数の蛍光体を含む蛍光体層とを組み合わせ、CIE色度図における発光色度点(x, y)が、 $0.21 \leq x \leq 0.48$ 及び $0.19 \leq y \leq 0.45$ の範囲にある白色系光を放つ半導体発光素子であって、

前記蛍光体層は、400nm以上且つ500nm未満の波長領域に発光ピークを有する青色系の蛍光を放つ青色系蛍光体と、500nm以上且つ550nm未満の波長領域に発光ピークを有する緑色系の蛍光を放つ緑色系蛍光体と、600nm以上且つ660nm未満の波長領域に発光ピークを有する赤色系の蛍光を放つ赤色系蛍光体と、550nm以上且つ600nm未満の波長領域に発光ピークを有する黄色系の蛍光を放つ黄色系蛍光体とを含むことを特徴とする半導体発光素子。

2. 前記黄色系蛍光体が、下記の化学式で表される化合物を主体にしてなる珪酸塩蛍光体であることを特徴とする請求項1記載の半導体発光素子。



ただし、a1、b1、xは、各々、 $0 \leq a1 \leq 0.3$ 、 $0 \leq b1 \leq 0.8$ 、 $0 < x < 1$ を満足する数値である。

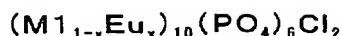
3. 前記珪酸塩蛍光体が、斜方晶の結晶構造を有し下記の化学式で表される化合物を主体にしてなる珪酸塩蛍光体であることを特徴とする請求項2記載の半導体発光素子。



ただし、a1、b2、xは、各々、 $0 \leq a1 \leq 0.3$ 、 $0 \leq b2 \leq 0.6$ 、 $0 < x < 1$ を満足する数値である。

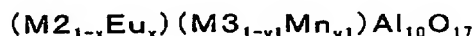
4. 前記青色系蛍光体が下記の(1)又は(2)の青色系蛍光体であり、前記緑色系蛍光体が下記の(3)又は(4)の緑色系蛍光体であり、前記赤色系蛍光体が下記の(5)の赤色系蛍光体であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の半導体発光素子。

(1)下記の化学式で表される化合物を主体にしてなるハロリン酸塩蛍光体。



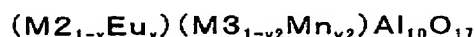
ただし、M1は、Ba、Sr、Ca及びMgの群から選ばれる少なくとも一つのアルカリ土類金属元素、xは $0 < x < 1$ を満足する数値である。

(2) 下記の化学式で表される化合物を主体にしてなるアルミン酸塩蛍光体。



ただし、M2は、Ba、Sr及びCaの群から選ばれる少なくとも一つのアルカリ土類金属元素、M3は、Mg及びZnの群から選ばれる少なくとも一つの元素、x、y1は、各々、 $0 < x < 1$ 、 $0 \leq y1 < 0.05$ を満足する数値である。

(3) 下記の化学式で表される化合物を主体にしてなるアルミン酸塩蛍光体。



ただし、M2は、Ba、Sr及びCaの群から選ばれる少なくとも一つのアルカリ土類金属元素、M3は、Mg及びZnの群から選ばれる少なくとも一つの元素、x、y2は、各々、 $0 < x < 1$ 、 $0.05 \leq y2 < 1$ を満足する数値である。

(4) 下記の化学式で表される化合物を主体にしてなる珪酸塩蛍光体。



ただし、M1は、Ba、Sr、Ca及びMgの群から選ばれる少なくとも一つのアルカリ土類金属元素、xは $0 < x < 1$ を満足する数値である。

(5) 下記の化学式で表される化合物を主体にしてなる酸硫化物蛍光体。



ただし、Lnは、Sc、Y、La及びGdの群から選ばれる少なくとも一つの希土類元素、xは $0 < x < 1$ を満足する数値である。

5. 前記近紫外発光ダイオードが、窒化ガリウム系化合物半導体で構成した発光層を有する近紫外発光ダイオードであることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の半導体発光素子。

6. 発光素子から放たれる白色系光の平均演色評価数(Ra)が70以上且つ100未満であることを特徴とする請求項5記載の半導体発光素子。

7. 請求項1～6のいずれか1項に記載の半導体発光素子を用いて構成したことを特徴とする半導体発光装置。

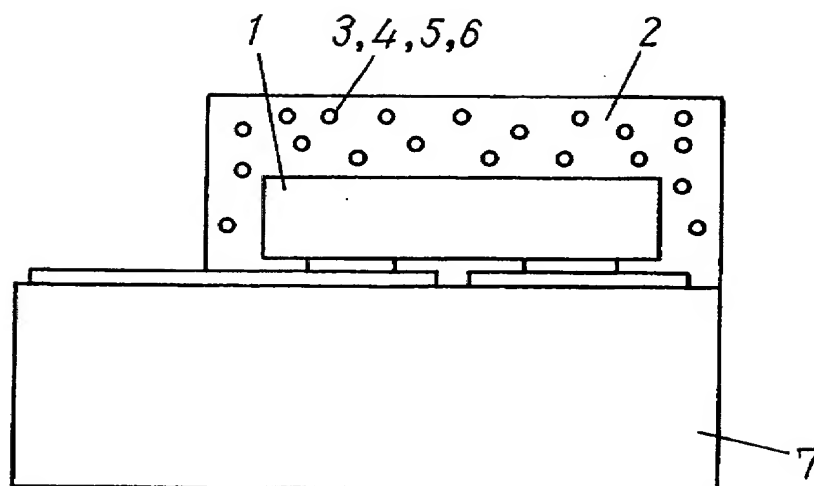
8. 350nmを超え且つ410nm未満の波長領域に発光ピークを有する発光を放

つ近紫外発光ダイオードと、前記近紫外発光ダイオードが放つ近紫外光を吸収して、380nm以上且つ780nm以下の可視波長領域に発光ピークを有する蛍光を放つ複数の蛍光体を含む蛍光体層とを組み合わせ、CIE色度図における発光色度点( $x$ ,  $y$ )が、 $0.21 \leq x \leq 0.48$ 、 $0.19 \leq y \leq 0.45$ の範囲にある白色系光を放つ半導体発光装置であって、

前記蛍光体層が、400nm以上且つ500nm未満の波長領域に発光ピークを有する青色系の蛍光を放つ青色系蛍光体と、500nm以上且つ550nm未満の波長領域に発光ピークを有する緑色系の蛍光を放つ緑色系蛍光体と、600nm以上且つ660nm未満の波長領域に発光ピークを有する赤色系の蛍光を放つ赤色系蛍光体と、550nm以上且つ600nm未満の波長領域に発光ピークを有する黄色系の蛍光を放つ黄色系蛍光体とを含むことを特徴とする半導体発光装置。

1/14

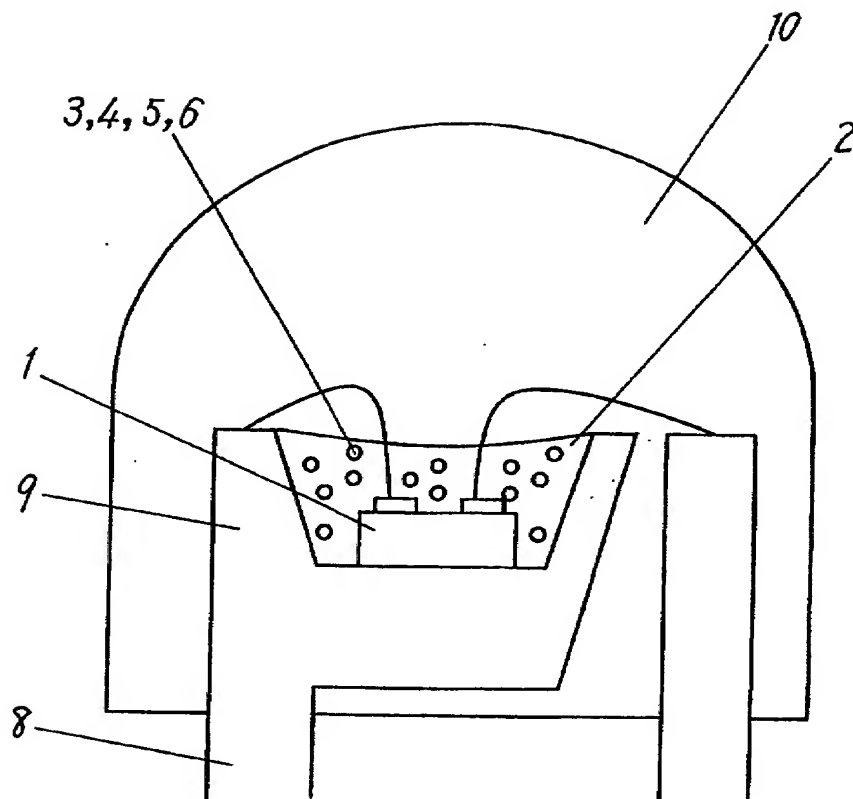
FIG. 1





2/14

FIG. 2



3/14

FIG. 3

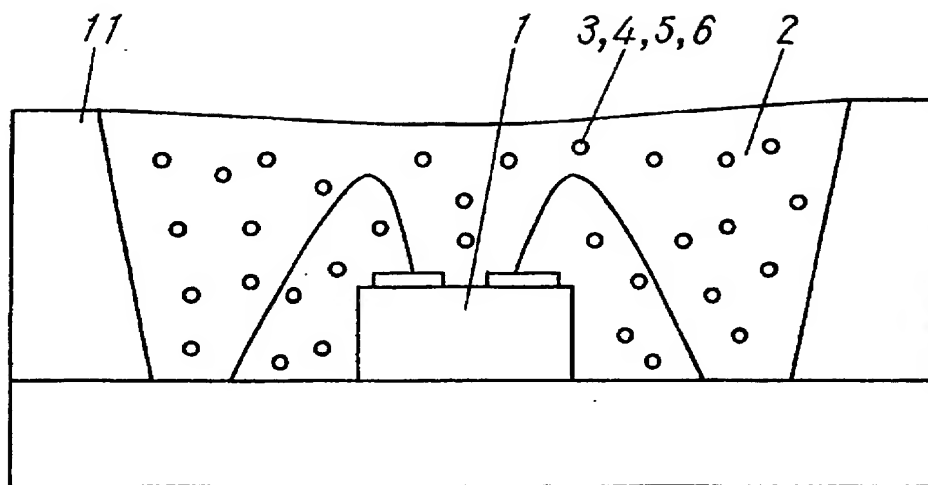
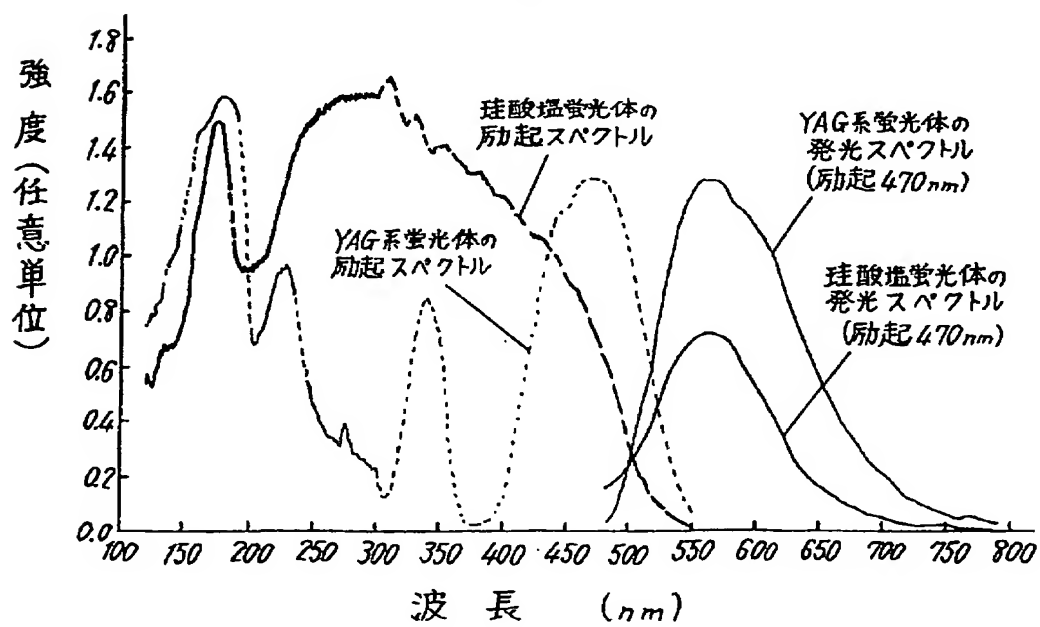
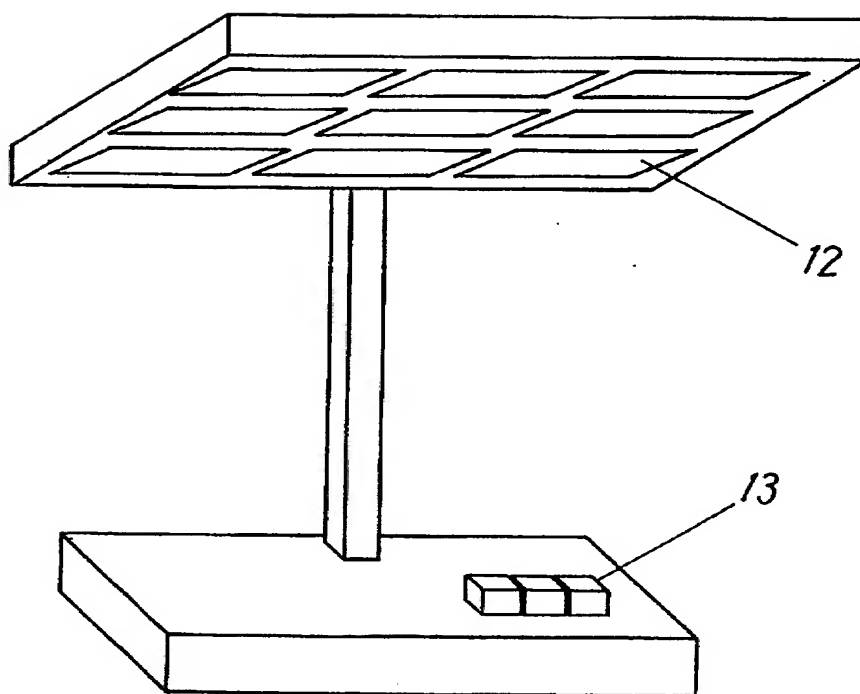


FIG. 4



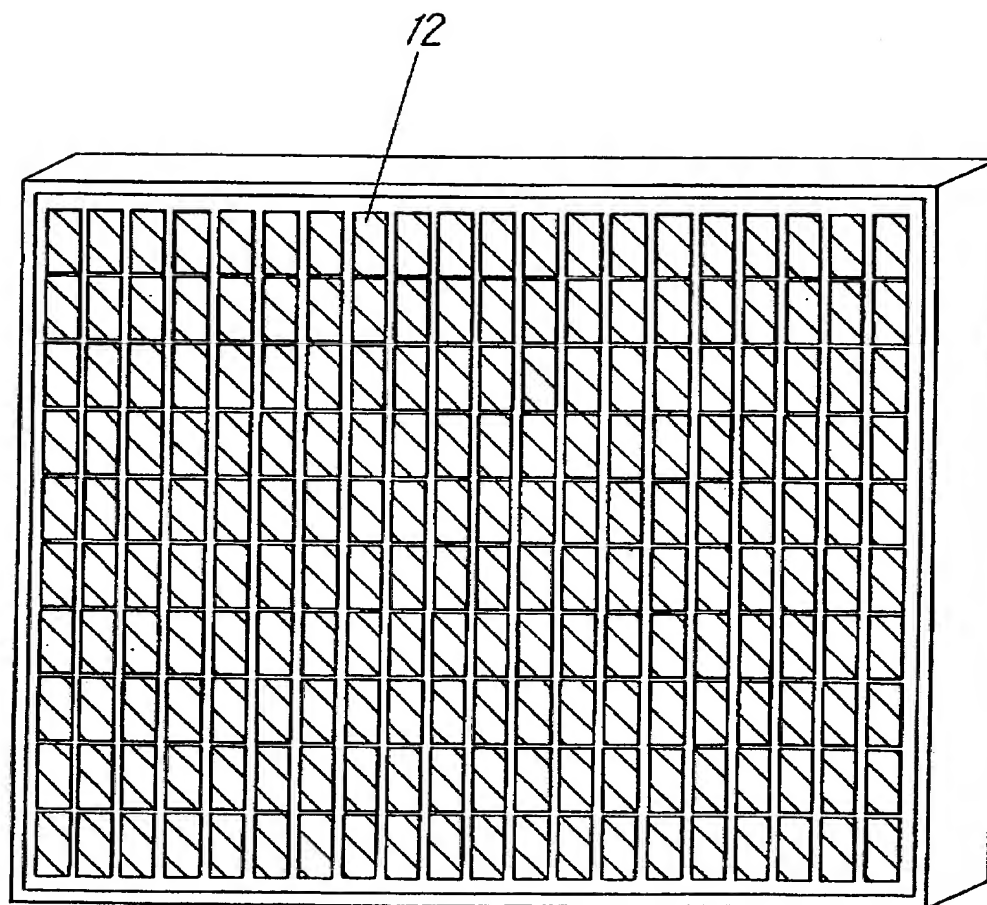
4/14

FIG. 5



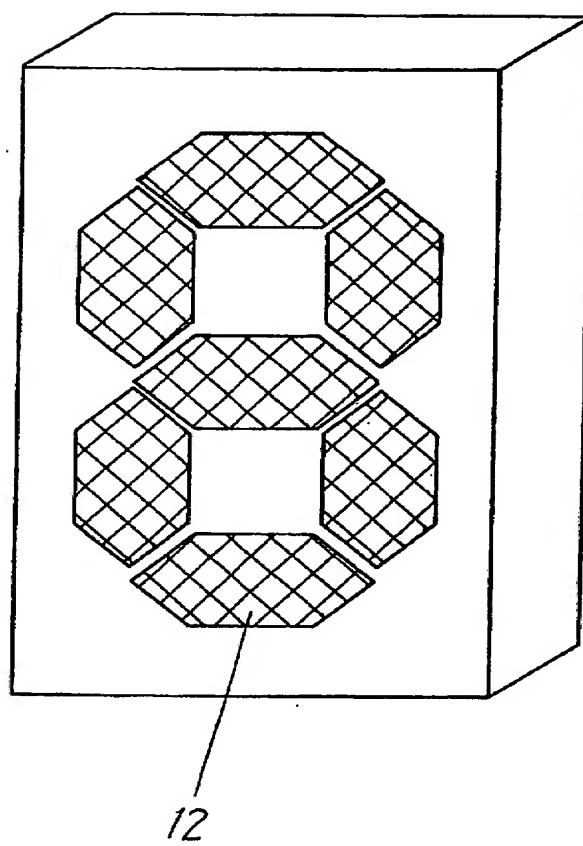
5/14

FIG. 6



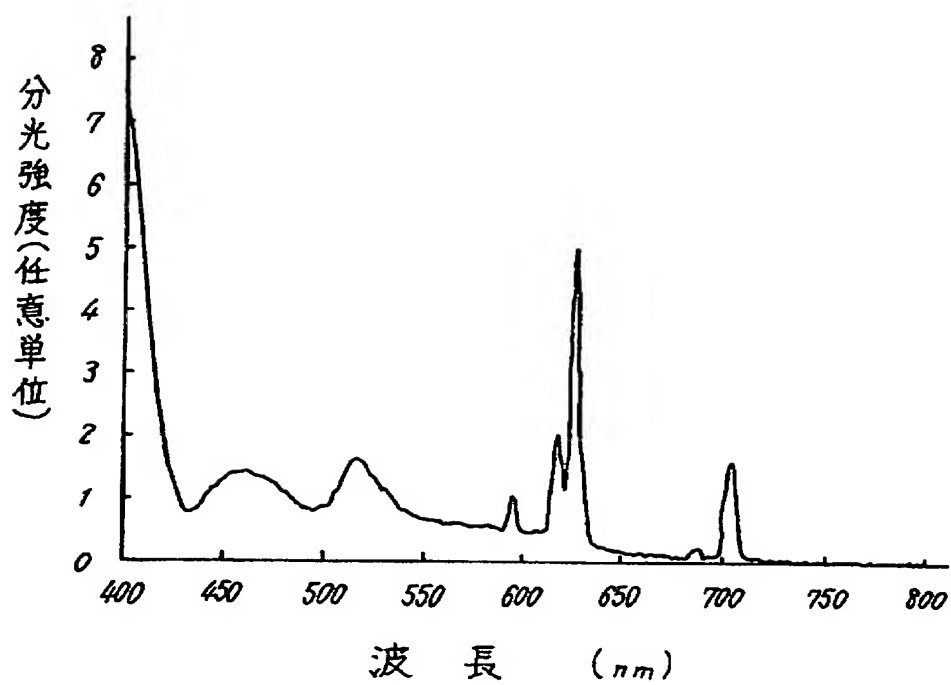
6/14

FIG. 7



7/14

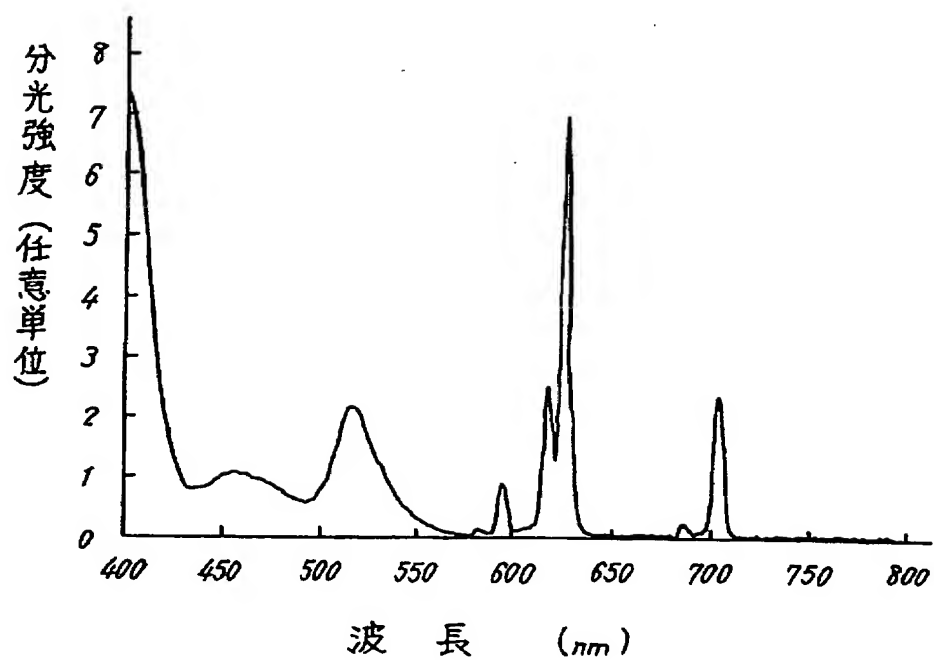
FIG. 8



差替え用紙(規則26)

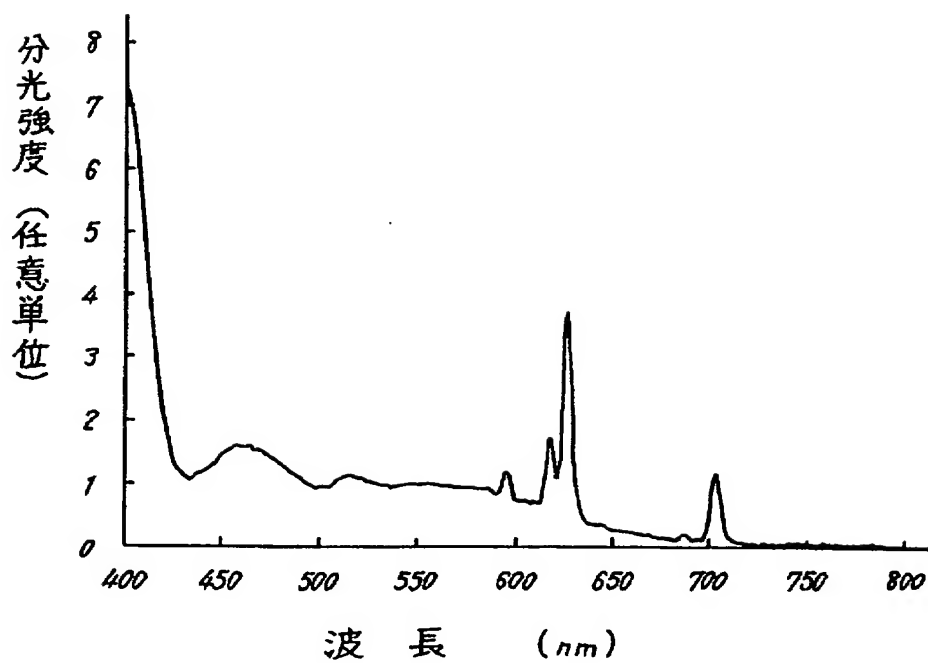
8/14

FIG. 9



9/14

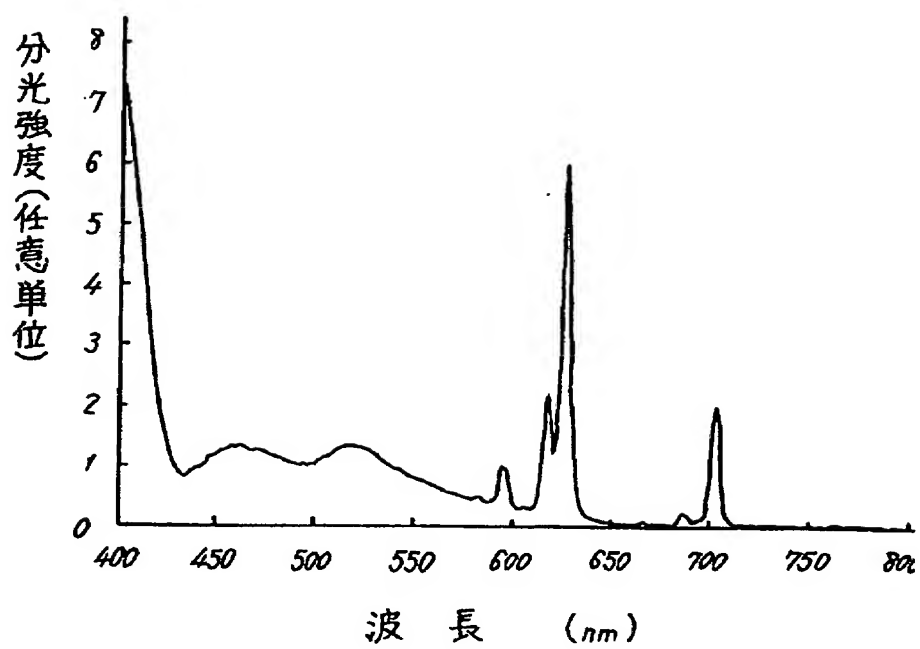
FIG. 10





10/14

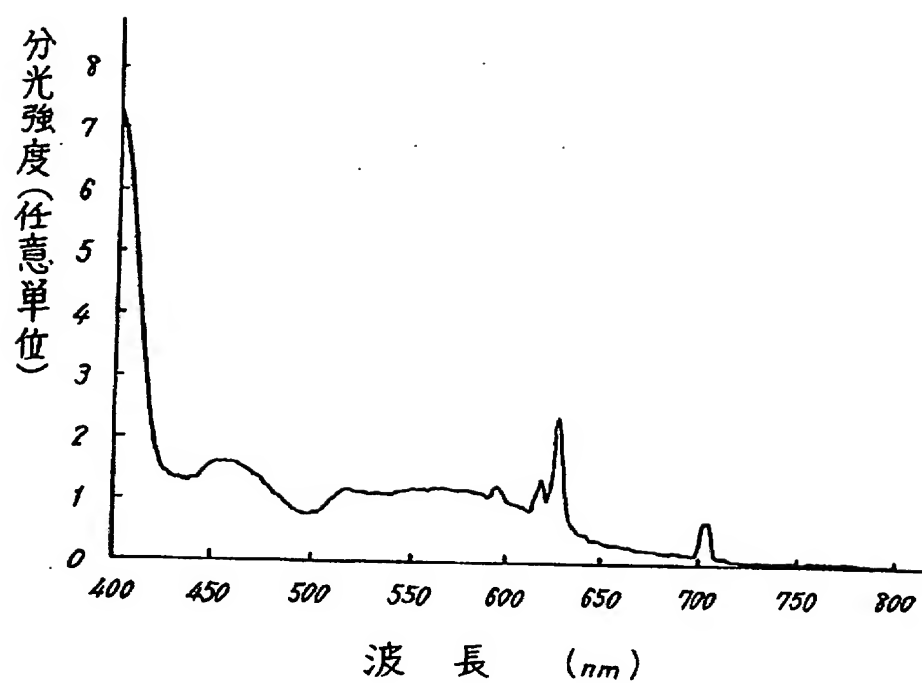
FIG. 11



差替え用紙(規則26)

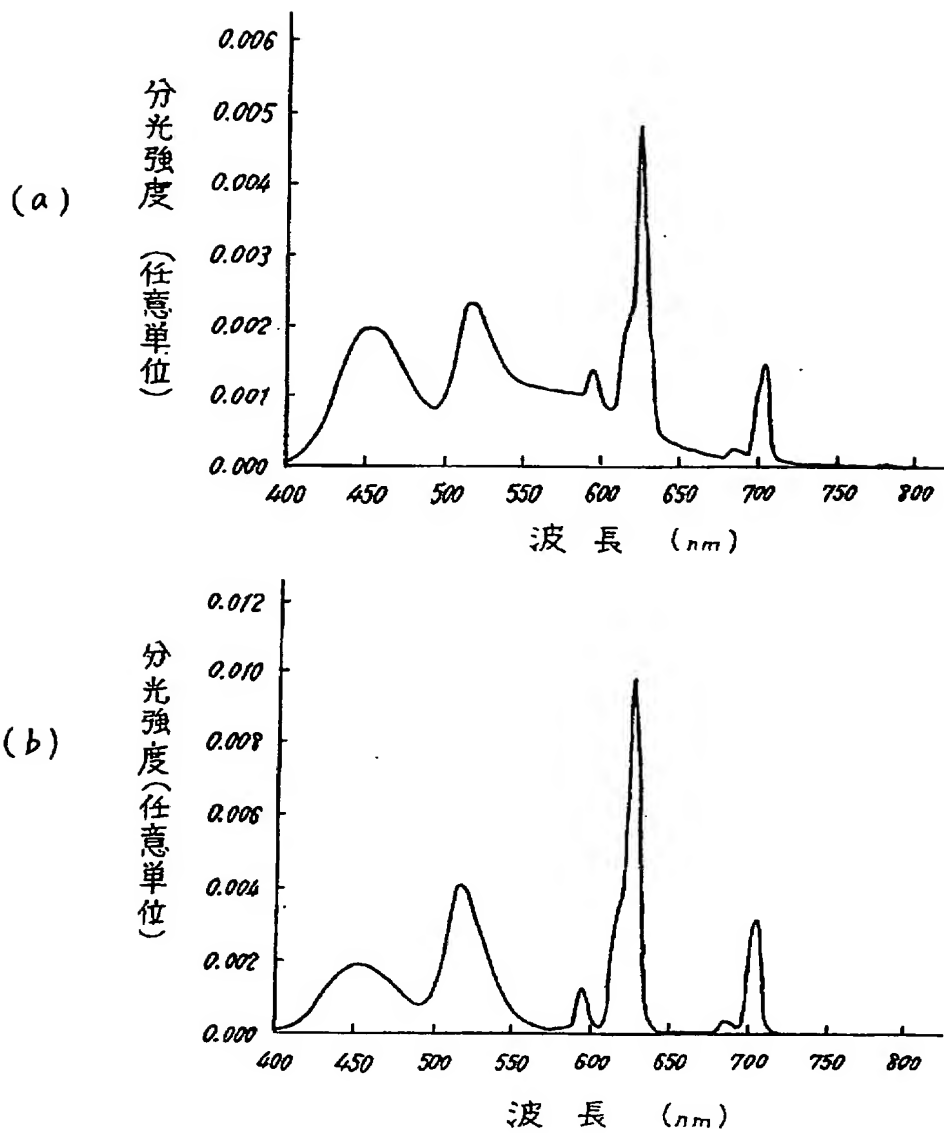
11/14

FIG. 12



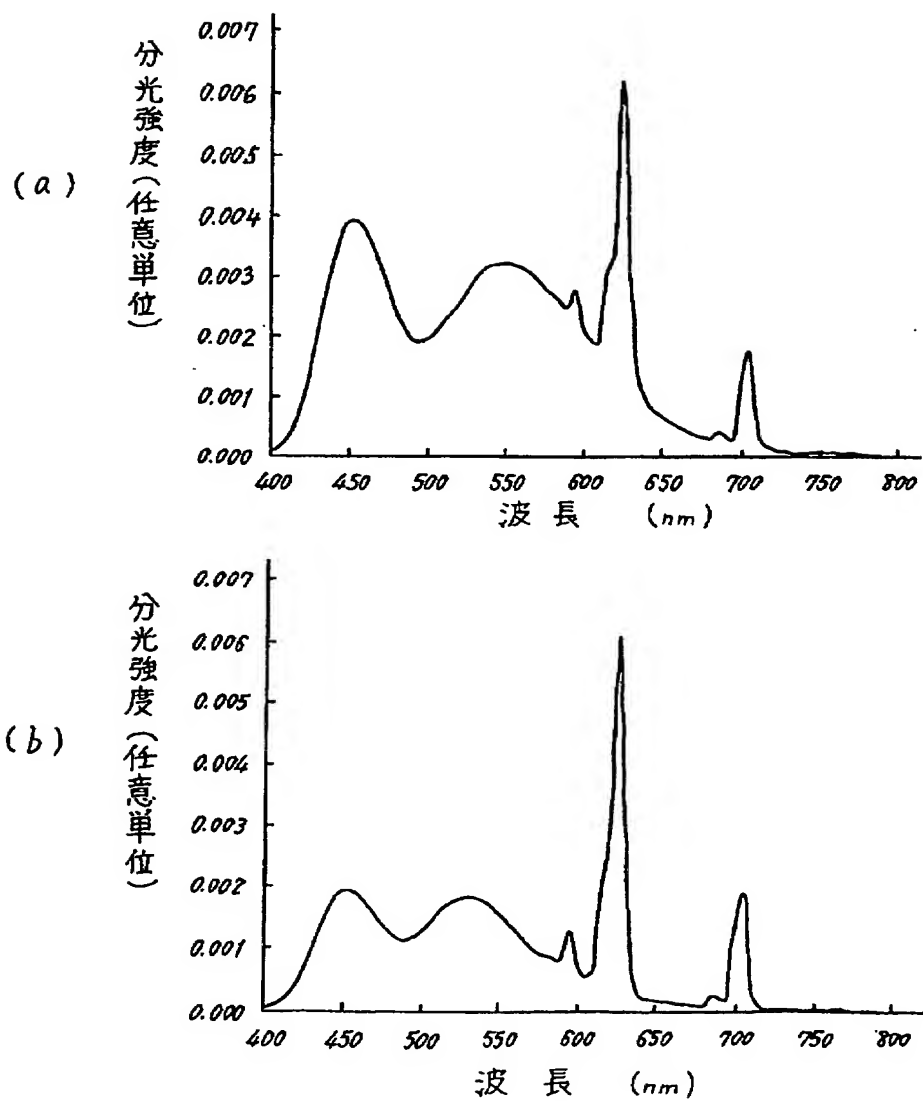
12/14

FIG. 13



13/14

FIG. 14



14/14

FIG. 15

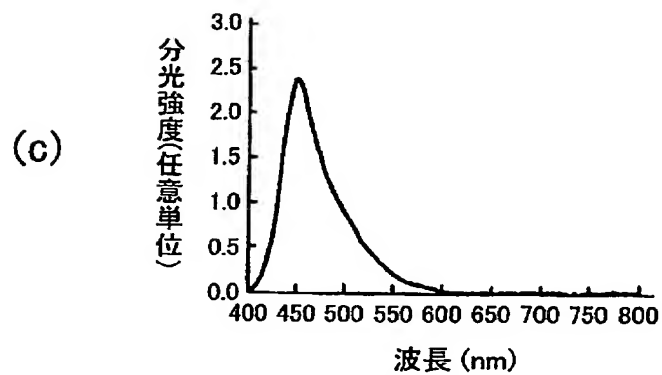
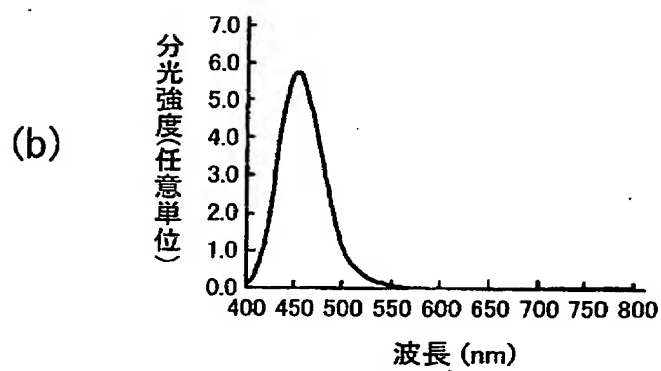
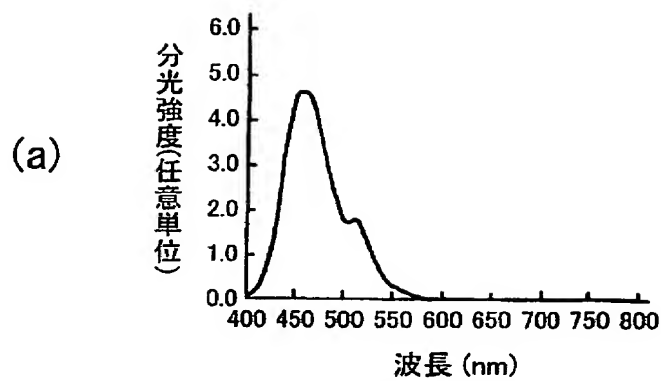
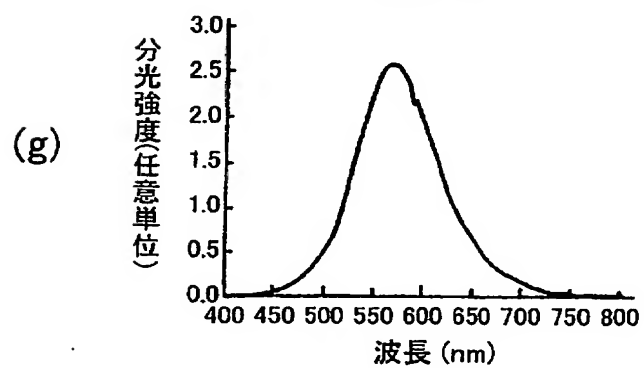
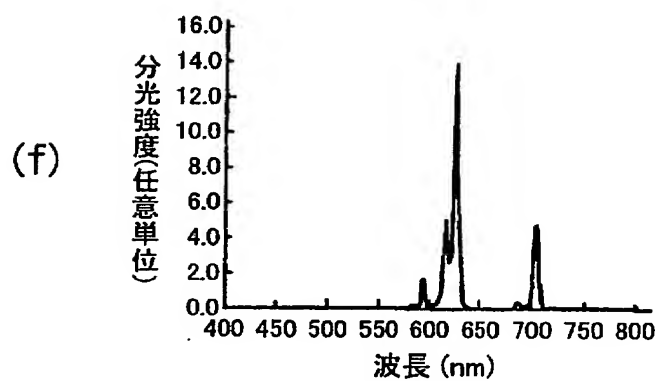
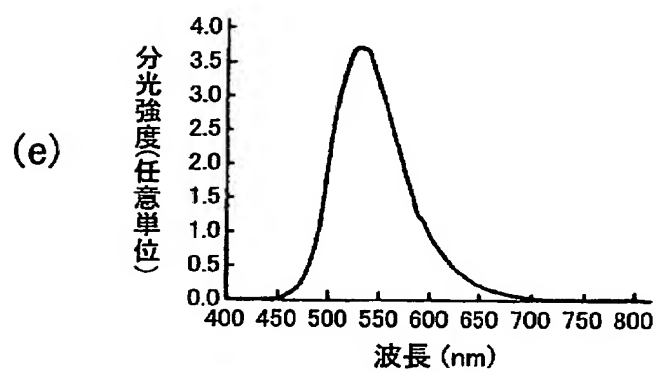
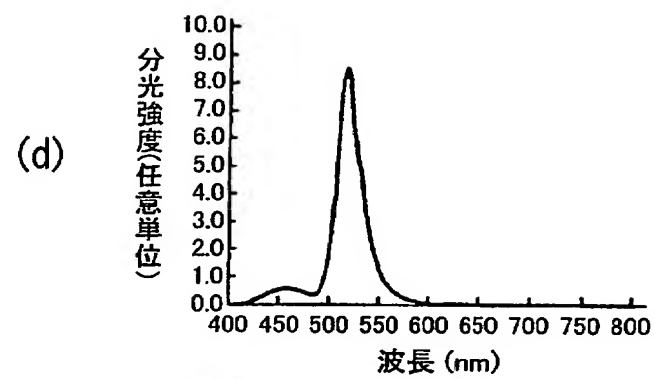


FIG. 15

14/1/14



差替え用紙(規則26)

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/10128

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01L33/00, C01B33/20, C01B25/45, C01B45/00, C01B17/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01L33/00, C01B33/20, C01B25/45, C01B45/00, C01B17/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JICST FILE (JOIS)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 6084250 A (Justel et al.), 04 July, 2000 (04.07.00), Full text; all drawings & WO 98/39805 A1 & EP 907970 A1 & DE 19756360 A1 & JP 2000-509912 A	1-8
Y	JP 2000-347601 A (Toshiba Electronic Engineering Corp.), 15 December, 2000 (15.12.00), Full text; all drawings (Family: none)	1-8
Y	EP 0921568 A2 (Matsushita Electric Works, Ltd.), 06 September, 1999 (06.09.99), Full text; all drawings & US 6331063 B1 & US 2002/0006040 A1 & TW 408497 A & JP 11-162231 A & JP 11-162232 A & JP 11-163412 A	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 06 January, 2003 (06.01.03)	Date of mailing of the international search report 28 January, 2003 (28.01.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/10128

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-163418 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 18 June, 1999 (18.06.99), Full text; all drawings (Family: none)	1-8
Y	S.H.M. Poort et al., "Optical properties of Eu <sup>2+</sup> - activated orthosilicates and orthophosphates", Journal of Alloys and Compounds, 1997, No.260, pages 93 to 97	2,3



## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP02/10128

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01L33/00, C01B33/20, C01B25/45, C01B45/00,  
C01B17/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01L33/00, C01B33/20, C01B25/45, C01B45/00,  
C01B17/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JICSTファイル (JOIS)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	US 6084250 A (Justel et al.) 200 0.07.04 全文、全図 &WO 98/39805 A1 &EP 907970 A1 &DE 19756360 A1 &JP 2000-50991 2 A	1-8
Y	JP 2000-347601 A (東芝電子エンジニアリング株 式会社) 2000.12.15 全文、全図 ファミリーなし	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06.01.03

国際調査報告の発送日

28.01.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

金高 敏康

2K 9712

電話番号 03-3581-1101 内線 3253

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	EP 0921568 A2 (Matsushita Electric Works, Ltd.) 1999. 09. 06 全文、全図 &US 6331063 B1 &US 2002/0006040 A1 &TW 408497 A &JP 11-162231 A &JP 11-162232 A &JP 11-163412 A	1-8
Y	JP 11-163418 A (松下電工株式会社) 1999. 06. 18 全文、全図 ファミリーなし	1-8
Y	S.H.M. Poort et al., 'Optical properties of Eu <sup>2+</sup> -activated orthosilicates and orthophosphates', Journal of Alloys and Compounds, 1997, No. 260, p. 93-97	2, 3